



**Michaël Rodrigues Marques Gasificação de carbonizado com CO₂ em leito
fluidizado**



Michaël Rodrigues Marques Gasificação de carbonizado com CO₂ em leito fluidizado

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co - orientação do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

"Assim se formaram estas imensas camadas de carvão, que um consumo excessivo deve, no entanto, esgotar em menos de três séculos, se os povos industriais não tiverem cuidado."

Júlio Verne, *Viagem ao Centro da Terra*, 1864

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

(Orientador)

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade
de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

(Arguente)

agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e orientador, toda a orientação, partilha de conhecimento, dedicação e a forma simpática e amigável com que sempre me recebeu ao longo deste trabalho. Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e co-orientador, agradeço a partilha de conhecimento e orientação dada ao longo do trabalho.

Quero igualmente agradecer ao Daniel Neves pela ajuda, conselhos dados e partilha de conhecimentos fornecidos, tanto na parte laboratorial como na parte da escrita, durante a realização deste trabalho. Fica igualmente o agradecimento ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro a disponibilidade do equipamento laboratorial para a realização deste trabalho.

Em segundo lugar, quero agradecer aos meus pais, Adelino de Barros Marques e Maria Amélia Marques Rodrigues, por todo o apoio que me deram e que sem o esforço de ambos, ao longo de toda a minha vida académica, esta viagem nunca teria sido possível.

Quero igualmente agradecer aos meus amigos de Aveiro, pelos bons momentos, sorrisos e gargalhadas que partilhamos ao longo deste tempo e que me deram sempre força para seguir em frente. Aos meus amigos de Coimbra, fica o obrigado por todo o apoio e bons momentos que vivemos juntos e que ficarão para sempre na minha memória.

Quero finalmente agradecer a Marisa, por todo o apoio que me deu constantemente ao longo de todo este percurso, e pedir-lhe desculpa pelo pouco tempo que tive para lhe dedicar.

palavras-chave

Leito fluidizado, reações heterogêneas, reação de Boudouart, gasificação, biomassa, cinética, fuligem

resumo

As reações de gasificação dos carbonizados apresentam um grande interesse na área da engenharia e na conversão de energia a partir de carvões e da biomassa. Esta dissertação apresenta uma contribuição para o estudo cinético das reações heterogêneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado borbulhante.

Neste âmbito foi efetuada uma pesquisa bibliográfica sobre as reações heterogêneas de gasificação de carbonizados com CO_2 e H_2O , bem como a formação e emissão de fuligem.

Na continuidade de trabalhos anteriores foram realizados estudos experimentais adicionais sobre a reação de Boudouart com carbonizados de origem vegetal em reatores de leito fluidizado laboratorial e foi avaliada a formação de fuligem que ocorre em simultâneo. Os ensaios experimentais foram realizados através da preparação de misturas gasosas com concentrações de 5%, 10% e 20% de CO_2 numa gama de temperaturas compreendida entre 780 e 930 °C com cargas de ca. 5gr de carbonizados de granulometria compreendida entre 710 e 1000 μm , tendo sido medido as concentrações de saída em termos de CO_2 e CO e a presença de fuligem. O modelo de análise dos resultados experimentais inclui a avaliação do efeito do transporte difusivo e convectivo em leito fluidizado, na camada limite externa das partículas, assim como a determinação da velocidade de reacção química heterogênea de consumo de CO_2 e formação de CO .

Os resultados obtidos em relação à formação de fuligem mostram que a quantidade emitida aparenta seguir uma curva *bell-shaped* em função da temperatura, que diminui com um aumento da concentração de reagente, que ocorre sob a forma de uma camada de pequenas partículas aderentes à superfície das partículas reactivas de carbonizado de cada ensaio e que representa menos de 1% em massa em carbono em todo o processo.

A análise da conversão de CO_2 mostra que esta é mais elevada às temperaturas mais altas, sendo ainda mais elevadas para as concentrações mais baixas de CO_2 . A velocidade específica de gasificação é constante ao longo do tempo nos ensaios a 5% de CO_2 , mas diminui ao longo dos ensaios a 10% e 20%.

A aplicação do modelo desenvolvido mostra que as velocidades são tanto maiores quanto maior for a concentração do reagente e a temperatura do reator. A análise às resistências encontradas mostra que as limitações à velocidade de reacção são essencialmente cinéticas. As velocidades globais de desaparecimento de CO_2 variam entre $4,88 \times 10^{-7}$ e $9,34 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ e que as velocidades de formação de CO são sensivelmente o dobro da velocidade de desaparecimento de CO_2 . As concentrações na interface variam entre $1,80 \times 10^{-6}$ e $5,09 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{cm}^{-3}$ para o CO_2 , e entre $6,83 \times 10^{-7}$ e $3,98 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{cm}^{-3}$ para o CO .

O fator pré-exponencial e a energia de ativação obtidos para a reacção heterogênea de primeira ordem de gasificação de carbonizado com CO_2 são, respetivamente, para 5% $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; para 10% $205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $1,2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; para 20% $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $3,9 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

keywords

Fluidized bed, heterogeneous reactions, Boudouart reaction, gasification, biomass, kinetics, soot

abstract

There is a profound interest in the engineering and energetic conversion fields about the charcoal gasification conversion of coal and biomass. This dissertation presents a contribution to the kinetic study of char heterogeneous gasification in a bubbling fluidized bed.

A bibliographic review about charcoal heterogeneous reaction with CO_2 and H_2O , and soot formation and emission, were made and presented in this work.

In the continuation of previous works, additional studies about the Boudouart reaction with biomass char in a laboratory fluidized bed and the simultaneous soot emission were made. The experiments were made with 5%, 10% and 20% CO_2 in mixture concentration, within a temperature range of 780 to 930 °C, charcoal load of ca. 5gr with particle size between 710 and 1000 μm , measuring CO_2 and CO exit concentrations as well as soot emission. The experiments results analysis model includes a diffusive and convective transport effect in the particles boundary layer in fluidized bed evaluation and also the velocity and concentration of CO_2 consumption and CO formation.

The results obtained regarding the soot shows that its emissions follow a bell-shaped curve in function with temperature, decrease with an increase of reactant concentration, occurs in the form of small particles which attach in the char particle surface and represents less than 1% of the total carbon mass in the overall process.

It was shown that the CO_2 conversion is higher when the highest temperatures occurs, but even higher for the smallest CO_2 concentration. The specific gasification velocity is constant alongside the 5% experiments, but it decreases alongside the 10% and 20% experiments.

The velocities are higher as the reactant concentration and reactor temperatures are higher, as showed by the desolved model. The resistances calculated show that the reaction rate limitations are essentially kinetics. The global CO_2 consumption rate varies between $4,88 \times 10^{-7}$ and $9,34 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and the CO formation rate are substantially twice of the CO_2 consumption rate. The boundary concentrations vary between $1,80 \times 10^{-6}$ and $5,09 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{cm}^{-3}$ for CO_2 , and between $6,83 \times 10^{-7}$ and $3,98 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{CO}} \cdot \text{cm}^{-3}$ for CO.

The pre-exponential factors and activation energies obtained are, respectively, $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for 5%; $205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $1,2 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for 10%; $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $3,9 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for 20%.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas	xiii
Nomenclatura	xv
1 Introdução	1
1.1 Energia no mundo	2
1.1.1 Combustíveis fósseis	2
1.1.2 Energia primária no mundo	4
1.1.3 Consumo da energia primária mundial	7
1.1.4 Consumo de energia final no mundo	9
1.2 Energia em Portugal	11
1.2.1 Utilização de energia primária em Portugal	12
1.2.2 Consumo de energia final em Portugal	13
1.2.3 Dependência energética	14
1.3 O carvão como combustível sólido	15
1.4 Sistemas de conversão do carvão e combustíveis alternativos	17
1.4.1 Combustão direta e ciclo de Rankine	19
1.4.2 Gasificação	20
1.4.3 Células de combustível	21
1.5 Reatores de gasificação	22
1.5.1 Leito fixo	22
1.5.2 Leito fluidizado	23
1.5.3 Gasificadores utilizados em I&D	24
1.6 Conversão de combustíveis sólidos	24
1.6.1 Combustão de combustíveis sólidos	24
1.6.2 Gasificação de combustíveis sólidos	25
1.7 Fenomenologia das reações de gasificação	27
1.7.1 Reatividade do carvão e da biomassa	28
1.7.1.1 Formação de alcatrões	29
1.7.1.2 Formação e emissão de fuligem	30
1.7.1.3 Fouling a partir de carbonizados	32
1.8 Objetivos do presente trabalho	33
2 Modelação de reações de gasificação	34
2.1 Introdução	34
2.2 A modelação de reações heterogéneas em leito fluidizado borbulhante	36
2.2.1 Modelo de reação química heterogénea	36

2.2.2	Modelo de reator de leito fluidizado	38
2.3	Reações de gasificação	40
2.3.1	Mecanismos de reação.....	40
2.3.2	Velocidade de reação química heterogénea	41
2.3.3	Cinética de ordem simples	42
2.3.4	Equação de Langmuir-Hinshelwood.....	43
2.3.5	Reação de gasificação com CO ₂	45
2.3.6	Reação de gasificação com vapor de água	50
2.3.7	Reação de gasificação com misturas de CO ₂ e H ₂ O	55
2.4	Formação de fuligem	56
2.5	Modelo de leito fluidizado borbulhante	58
2.5.1	Hidrodinâmica de um leito fluidizado	59
2.5.2	Modelo geral de reatores heterogéneos isotérmicos	61
2.5.3	Termo fonte/poço e reação química homogénea.....	63
2.5.4	Reação química heterogénea.....	64
2.5.5	Modelo de transferência de massa na camada limite externa das partículas	67
2.5.5.1	Caso equimolecular	67
2.5.5.2	Outros modelos de difusão	69
2.5.5.3	Modelo aproximado de fluxo na camada limite	69
2.5.6	Modelo de transferência de massa através de camada de cinzas	72
2.6	Hidrodinâmica de leito fluidizado borbulhante	72
2.6.1	Velocidade e diâmetro das bolhas do leito	73
2.6.2	Parâmetros de um leito fluidizado borbulhante	74
2.6.2.1	Fração de caudal sob a forma de bolhas.....	74
2.6.2.2	Velocidade de mínima fluidização	75
2.6.2.3	Altura do leito nas condições de mínima fluidização	75
2.6.3	Perda de carga	76
2.6.4	Propriedades das bolhas em leitos fluidizados	76
2.6.5	Coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	77
2.6.6	Concentração de sólidos reativos em leito fluidizado	78
2.7	Modelo analítico integral de leito fluidizado de duas fases CSTR-PFR	78
2.7.1	Modelo integral de desaparecimento de CO ₂	79
2.7.2	Modelo integral para a formação do CO	80
2.7.3	Resistências à transferência de massa	83
3	Materiais e métodos	84
3.1	Equipamento laboratorial	84
3.1.1	Reator laboratorial de leito fluidizado	85
3.1.2	Preparação das misturas gasosas	87
3.1.3	Sistema de monitorização e análise	87

3.1.3.1	Analizador de CO ₂	87
3.1.3.2	Analizador de CO.....	88
3.1.4	Sistema de controlo automático e aquisição de dados	88
3.2	Preparação, calibração e medição	89
3.2.1	Preparação e calibração do sistema	89
3.2.2	Calibração e medição	90
3.2.2.1	Funcionamento e calibração dos caudalímetros	90
3.2.2.2	Calibrações realizadas aos caudalímetros	93
3.2.2.3	Medição e calibração da composição gasosa	93
3.2.2.4	Medição da temperatura	95
3.2.2.5	Medição da pressão.....	95
3.3	Reagentes gasosos	95
3.4	Carbonizados	96
3.4.1	Preparação e tratamento prévio	96
3.4.1.1	Caracterização imediata e elementar	98
3.4.1.2	Porosidade, densidade e área superficial.....	99
3.4.1.3	Distribuição de dimensão de poros	99
3.4.1.4	Morfologia (análise SEM) e composição superficial (análise EDS).....	100
3.4.2	Leito	101
3.5	Metodologia de ensaio laboratorial	102
3.5.1	Operação do sistema para as reações de gasificação com CO ₂	102
3.5.2	Condições de ensaio laboratorial	104
3.5.3	Simplificações para validar o modelo matemático	104
3.6	Estudo dos fenómenos de formação de fuligem	104
3.6.1	Equipamento de amostragem	105
3.6.2	Procedimento de ensaio e medições efetuadas	105
3.6.3	Balanço mássico ao carbono	106
3.7	Registo dos dados	108
3.7.1	Registo de aquisição de dados	108
3.7.2	Filtragem de dados	108
3.8	Tratamento de dados.....	109
3.8.1	Conversão de CO ₂	110
3.8.2	Consistência dos ensaios	110
4	Resultados	115
4.1	Ensaio da 1ª série	115
4.1.1	Análise da conversão	115
4.1.2	Análise de reprodutibilidade	117
4.1.3	A formação de fuligem.....	118
4.2	Emissão de fuligem.....	121

4.2.1	Fuligem emitida em função da concentração de CO ₂	121
4.2.2	Fuligem emitida em função da temperatura	123
4.2.3	Balanço mássico ao carbono.....	125
4.3	Ensaio realizados – 2ª série.....	127
4.3.1	Emissões de CO ₂ e CO	127
4.3.1.1	Ensaio realizados com 5% de CO ₂	127
4.3.1.2	Ensaio realizados com 10% de CO ₂	129
4.3.1.3	Ensaio realizados com 20% de CO ₂	130
4.3.2	Conversão de CO ₂	131
4.3.2.1	Conversão nos ensaios com 5% de CO ₂	132
4.3.2.2	Conversão nos ensaios com 10% de CO ₂	132
4.3.2.3	Conversão com 20% de CO ₂	133
4.3.2.4	Comparação dos resultados	134
4.3.3	Velocidade de gasificação	135
4.3.3.1	Modelo de análise	135
4.3.3.2	Resultados	136
4.3.3.3	Análise de resultados.....	137
4.4	Cinética de reação	138
4.4.1	Constantes de velocidade de primeira ordem	139
4.4.2	Resistências de transferência de massa	141
4.4.3	Velocidades de reação e concentrações.....	144
4.4.3.1	Resultados cinéticos para os ensaios realizados a 5%.....	144
4.4.3.2	Resultados cinéticos para os ensaios realizados à 10%.....	147
4.4.3.3	Resultdos cinéticos para os ensaios realizados à 20%.....	149
5	Conclusões e sugestões.....	152
5.1	Conclusões.....	152
5.2	Sugestões	154
	Referências bibliográficas	155
	Anexo A – Balanço mássico realizado ao carbono.....	165
	Anexo A1 – Balanço mássico dos ensaios realizados com 0% de CO ₂	165
	Anexo A2 – Balanço mássico dos ensaios com 5% de CO ₂	165
	Anexo A3 – Balanço mássico dos ensaios com 10% de CO ₂	166
	Anexo A4 – Balanço mássico dos ensaios com 20% de CO ₂	166
	Anexo B – Ficheiros de saída de dados.....	167
	Anexo B1 – Exemplo de um ficheiro de saída em <i>bypass</i>	167
	Anexo B2 – Exemplo de um ficheiro de saída em reator	168
	Anexo C – Constantes cinéticas e resistências à transferência de massa.....	169
	Anexo C1 – Constantes cinéticas de primeira ordem k_1	169

Anexo C2 – Resistências a transferência de massa para os ensaios realizados com 5% de CO ₂	170
Anexo C3 - Resistências a transferência de massa para os ensaios realizados com 10% de CO ₂	171
Anexo C4 - Resistências a transferência de massa para os ensaios realizados com 20% de CO ₂	172
Anexo D – Dados cinéticos relativos aos ensaios	173
Anexo D1 – Dados cinéticos relativos aos ensaios à 5%	173
Anexo D2 - Dados cinéticos relativos aos ensaios à 10%	174
Anexo D3 - Dados cinéticos relativos aos ensaios à 20%	175

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Geração de eletricidade no mundo (projeção) em TWh.....	3
Figura 1.2 – Percentagem da emissão de CO ₂ resultantes da combustão.....	3
Figura 1.3 - Produção de energia primária a escala mundial	4
Figura 1.4 - Produção de energia primária por zona	5
Figura 1.5 - Produção de carvão por região	6
Figura 1.6 - Evolução do consumo mundial de energia primária.....	8
Figura 1.7 - Consumo das diferentes fontes primárias por região.....	9
Figura 1.8 – Consumo de energia final por combustível no ano de 2011	10
Figura 1.9 - Percentagem das fontes de energias na produção de eletricidade	10
Figura 1.10 - Evolução do consumo de energia primária e final em Portugal	11
Figura 1.11 - Energia primária em Portugal	12
Figura 1.12 - Energia final em Portugal	13
Figura 1.13 - Evolução de dependência energética portuguesa	15
Figura 1.14 - Rácio reservas/consumo dos combustíveis fósseis no ano de 2012.....	16
Figura 1.15 – IGCC com HRSG (<i>Heat Recovery Steam Generator</i>).....	21
Figura 1.16 - Funcionamento de um SOFC	22
Figura 1.17 - Reatores de leito fixo (contracorrente a esquerda e concorrente a direita)	23
Figura 1.18 - Reatores de leito fluidizado (a: leito fluidizado borbulhante; b: leito fluidizado circulante).....	24
Figura 1.19 - Composição típica geral de um gás de síntese produzido num CFB utilizando ar como agente de gasificação.....	25
Figura 1.20 - Processos num gasificador de biomassa	26
Figura 1.21 - Agregados de fuligem de motor a gasóleo.....	31
Figura 2.1 – Mecanismo da reação heterogénea	35
Figura 2.2 - Perfil da concentração de um reagente numa partícula.....	37
Figura 2.3 – Funcionamento do <i>progressive-conversion model</i> ao longo do tempo	37
Figura 2.4 – Funcionamento do <i>shrinking unreacted-core model</i>	38
Figura 2.5 - As três zonas representativas da mudança da taxa de reação	41
Figura 2.6 - Taxa de gasificação de carvão betuminoso de Newlands (@1300 °C, 0,5MPa).....	43
Figura 2.7 – Reação de Boudouard e o efeito do decréscimo da temperatura em condições adiabáticas (a); o efeito da temperatura na conversão de carbonizado (b) CGE: <i>Cold Gas Efficiency</i>	47
Figura 2.8 - Validação do <i>shrinking core model</i> de um carvão sul – africano a 1173 K.....	47
Figura 2.9 - Diagrama de Arrhenius da gasificação de um carvão sub - betuminoso (SB) e carvão betuminoso I (HVB) com 70% CO ₂	48
Figura 2.10 – Cinéticas de reação com CO ₂	50

Figura 2.11 - Inibição do hidrogénio na taxa de conversão da gasificação com vapor de água a 1173 K	51
Figura 2.12 - Validação do <i>shrinking core model</i> de carvão com H ₂ O em leito fluidizado	53
Figura 2.13 - Cinéticas de reação de gasificação do carbono com H ₂ O	54
Figura 2.14 - Efeito da concentração de H ₂ O no rácio H ₂ /CO na gasificação conjunta com H ₂ O e CO ₂	56
Figura 2.15 – Processo de formação dos agregados de fuligem.....	56
Figura 2.16 – Efeito da temperatura e da pressão na formação da fuligem	57
Figura 2.17 – Diferentes comportamentos termodinâmicos de um leito.....	60
Figura 2.18 – Escalas de modelização num reator de leito fluidizado borbulhante	61
Figura 2.19 – Imagem SEM dos poros de uma partícula de carbonizado típica utilizada.	66
Figura 3.1 – Esquema do equipamento laboratorial utilizado	85
Figura 3.2 – Esquerda: Reator tubular com leito; Meio: Garrafas de gás e forno elétrico; Direita: UCC 1	85
Figura 3.3 – Esquema do reator laboratorial de leito fluidizado	86
Figura 3.4 - Procedimento de operação e aquisição de dados	89
Figura 3.5 - Massas obtidas das diferentes classes granulométricas	97
Figura 3.6 – Compostos químicos presentes nas cinzas de carvão	98
Figura 3.7 - Análise SEM de uma partícula de carbonizado antes de sofrer gasificação	101
Figura 3.8 - Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 930 °C	111
Figura 3.9 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 905 °C	112
Figura 3.10 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 880 °C	112
Figura 3.11 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 820 °C	113
Figura 3.12 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 780 °C	113
Figura 4.1 - Conversão do CO ₂ em função da temperatura para a concentração de 5% para diferentes granulometrias	115
Figura 4.2 – Conversão do CO ₂ para a concentração de 10% em função da temperatura, para as diferentes granulometrias	116
Figura 4.3 – Conversão do CO ₂ para a concentração de 20% em função da temperatura, para as diferentes granulometrias	116
Figura 4.4 - Série de ensaios realizados à concentração de 10% de CO ₂	117
Figura 4.5 - Ensaios realizados à concentração de 10% de CO ₂	118
Figura 4.6 - Aspeto visual de um carbonizado antes de sofrer gasificação (granulometria: 710 – 1000 µm)	118
Figura 4.7 - Aspeto visual de um carbonizado depois de um ensaio (@ T= 930 °C; 20% CO ₂ ; granulometria: 710 – 1000 µm)	119
Figura 4.8 - Fricção da camada superficial carbonácea depois de sofrer gasificação (@ T = 930 °C; 20% CO ₂ ; granulometria: 710 – 1000 µm)	119
Figura 4.9 - Carbonizado de antracite após gasificação (@ T = 930 °C; 10% de CO ₂)	120

Figura 4.10 - Emissão de fuligem recolhida no filtro em função da concentração de CO ₂ , para as diferentes temperaturas ensaiadas	121
Figura 4.11 – Partículas de fuligem. Esquerda: à superfície de uma partícula de carbonizado. Direita: pormenor de uma partícula de fuligem	123
Figura 4.12 - Fuligem emitida em função da temperatura, para as diferentes concentrações ensaiadas	124
Figura 4.13 – Concentração de CO ₂ à saída do reator para as diferentes temperaturas em função do tempo, 5% de CO ₂	127
Figura 4.14 – Concentração de CO em função do tempo para as diferentes temperaturas, 5% de CO ₂	128
Figura 4.15 – Evolução da concentração de CO ₂ em função do tempo para as diferentes temperaturas, 10% CO ₂	129
Figura 4.16 – Evolução da concentração de CO em função do tempo para as diferentes temperaturas, 10% de CO ₂	129
Figura 4.17 – Evolução da concentração de CO ₂ em função do tempo para as temperaturas ensaiadas, 20% de CO ₂	130
Figura 4.18 - Evolução da concentração de CO em função do tempo para as temperaturas ensaiadas, 20% de CO ₂	131
Figura 4.19 – Conversão de CO ₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 5% de CO ₂	132
Figura 4.20 - Conversão de CO ₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 10% de CO ₂	133
Figura 4.21 - Conversão de CO ₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 20% de CO ₂	133
Figura 4.22 – Comparação do valor das conversões entre as diferentes concentrações.....	134
Figura 4.23 – Velocidade específica de gasificação nos ensaios realizados com 5% de CO ₂	136
Figura 4.24 – Velocidade específica de gasificação obtida com 10% de CO ₂ para cada temperatura	136
Figura 4.25 - Velocidade específica de gasificação obtida com 20% de CO ₂ para cada temperatura	137
Figura 4.26 – Valores obtidos de velocidade de gasificação para diferentes concentrações	138
Figura 4.27 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética, em função da massa, para os ensaios realizados com 5% de CO ₂	139
Figura 4.28 – Diagrama de Arrhenius da constante cinética, em função da massa, para os ensaios realizados com 10% de CO ₂	140
Figura 4.29 – Diagrama de Arrhenius da constante cinética, em função da massa, para os ensaios com 20% de CO ₂	140
Figura 4.30 – Limitações na transferência de massa no reator para os ensaios com 5% de CO ₂	142
Figura 4.31 - Resistências obtidas para os ensaios realizados com 10% de CO ₂	142
Figura 4.32 – Valores das resistências obtidas para os ensaios à 20%.....	143
Figura 4.33 - Resistências em função da concentração de reagente, à escala do reator.....	144
Figura 4.34 – Velocidade global de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO, 5% de CO ₂	144

Figura 4.35 - Velocidades específicas, na emulsão, de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO respectivamente, à 5% de CO ₂	145
Figura 4.36 - Concentração de CO ₂ e CO na fase de emulsão para os ensaios realizados com 5% de CO ₂	146
Figura 4.37 – Concentração de CO ₂ e CO na interface das partículas, nos ensaios realizados com 5% de CO ₂	146
Figura 4.38 – Velocidades globais de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO, respectivamente, nos ensaios com 10% de CO ₂	147
Figura 4.39 – Velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO, respectivamente, na fase de emulsão, à 10%	148
Figura 4.40 – Concentração de CO ₂ e CO na fase de emulsão, para os ensaios realizados com 10% de CO ₂	148
Figura 4.41 – Concentração de CO ₂ e de CO na interface das partículas para os ensaios realizados com 10% de CO ₂	148
Figura 4.42 – Velocidade global de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO, respectivamente, para os ensaios à 20%	149
Figura 4.43 - Velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO ₂ e CO, respectivamente, na fase de emulsão, à 20%	150
Figura 4.44 - Concentração de CO ₂ e CO na fase de emulsão para os ensaios realizados com 20% de CO ₂	150
Figura 4.45 - Concentração de CO ₂ e de CO na interface das partículas para os ensaios realizados com 20% de CO ₂	151

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Produtores, exportadores e importadores de petróleo	5
Tabela 1.2 - Produtores, importadores e exportadores de carvão	7
Tabela 1.3 - Consumo de energia primária por regiões, em Mtep	8
Tabela 1.4 – Classificação do carvão (dmmf: dry, mineral matter free basis)	17
Tabela 2.1 - Cinéticas de reação de gasificação com CO ₂	49
Tabela 2.2 - Cinéticas de reação com H ₂ O.....	54
Tabela 3.1 - Parâmetros de regressão dos caudalímetros	93
Tabela 3.2 - Parâmetros de regressão dos analisadores	94
Tabela 3.3 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água, p _s (bar)	96
Tabela 3.4 - Caracterização elementar e imediata do carbonizado ensaiado.....	98
Tabela 3.5 - Porosidade, densidade e área superficial dos carbonizados	99
Tabela 3.6 – Elementos químicos presentes na partícula de carbonizado antes de sofrer gasificação.....	101
Tabela 3.7 - Propriedades do enchimento do leito de partículas.....	102
Tabela 4.1 - Elementos químicos presentes em amostras de carbonizado	120
Tabela 4.2 - Emissão de fuligem no ensaio com 0% de CO ₂	122
Tabela 4.3 - Fuligem emitida às temperaturas de referência de 930, 905 e 880 °C, para as concentrações ensaiadas, g fuligem emitida/g carbonizado introduzido.....	124
Tabela 4.4 – Massa de carbono presente no CO emitida, em g C-CO _{out} /g car _{in}	126
Tabela 4.5 – Percentagem de fuligem total recolhida em relação a massa total de carbono à saída, para as diferentes temperaturas ensaiadas.....	126
Tabela 4.6 – Diferença entre as concentrações mais alta e mais baixa de CO (%) para 5% CO ₂	128
Tabela 4.7 – Diferenças entre as concentrações mais altas e mais baixas de CO (%) ao longo do ensaio a 10% de CO ₂	130
Tabela 4.8 – Diferenças entre as concentrações mais altas e mais baixas, % CO _{out} /g carbonizado	131
Tabela 4.9 – Dados cinéticos obtidos dos ensaios realizados	141

Lista de abreviaturas

Bcm - *Billion cubic meters*

OECD - *Organisation for Economic Co-operation and Development*

IEA - *Internacional Energy Agency*

REN21 - *Renewable Energy Policy Network for the 21st century*

DGEG - *Direção Geral de Energia e Geologia*

LHV - *Low Heating Value*

Lpm - *Litros por minuto*

Mtep - *Milhões de toneladas equivalentes de petróleo (=4,1868.10¹⁶ J)*

PAH - *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

Nomenclatura

A_r	- Área de secção desimpedida do reator perpendicular ao escoamento	$[m^2]$
A_0	- Área de distribuidor por orifício	$[m^2 \cdot \text{orifício}^{-1}]$
a_b	- Área interfacial das bolhas por unidade de volume do reator	$[m_b^2 \cdot m_r^{-3}]$
a_{ij}	- Área interfacial da fase i em contacto com a fase j por unidade de volume do leito	$[m_i^2 \cdot m_r^{-3}]$
C_{Ai}	- Concentração de A no gás da fase i	$[mol_A \cdot cm_f^{-3}]$
C_{Bi}	- Concentração de B no gás de fase i	$[mol_B \cdot cm_f^{-3}]$
C_{AS}	- Concentração de A na superfície externa reativa das partículas	$[mol_A \cdot cm_f^{-3}]$
C_{BS}	- Concentração de B na superfície externa reativa das partículas	$[mol_B \cdot cm_f^{-3}]$
C_0	- Concentração do reagente gasoso à entrada do reator	$[kmol_A \cdot m_r^{-3}]$
C_b	- Concentração do reagente gasoso na fase de bolha	$[kmol_A \cdot m_f^{-3}]$
C_{bH}	- Concentração do reagente gasoso da fase bolha à saída do leito	$[kmol_A \cdot m_f^{-3}]$
C_e	- Concentração do reagente gasoso na fase de emulsão	$[kmol_A \cdot m_f^{-3}]$
C_{eH}	- Concentração da fase emulsão	$[kmol_A \cdot m_f^{-3}]$
C_H	- Concentração do reagente gasoso à saída do leito fluidizado	$[kmol_A \cdot m_f^{-3}]$
C_T	- Concentração (molar) total de uma mistura gasosa	$[kmol \cdot m^{-3}]$
d_b	- Diâmetro de bolha	$[m_b]$
d_r	- Diâmetro do reator	$[m_r]$
d_{12}	- Diâmetro médio de Sauter das partículas do enchimento	$[m_p]$
d_{20}	- Diâmetro médio referido à superfície de uma classe granulométrica de carbonizado	$[m_c]$
d_{30}	- Diâmetro médio referido ao volume de uma classe granulométrica de carbonizado	$[m_c]$
D_{AB}	- Difusividade molecular da espécie A (i.e. o reagente gasoso) numa mistura gasosa (constituída por A e B)	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{eA}	- Difusividade efetiva do reagente gasoso através da matriz porosa da partícula reativa	$[m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
D_{eL}	- Difusividade efetiva do reagente gasoso na camada limite das partículas reativas	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{kA}	- Difusividade de Knudsen do reagente gasoso	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
E_a	- Energia de ativação	$[kJ \cdot mol^{-1}]$
f_{i,N_2}	- Fator de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás i em relação ao azoto	$[kg_i \cdot kg_{N_2}^{-1}]$
f_{k,N_2}	- Fator de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás simples k em relação ao azoto	$[kg_k \cdot kg_{N_2}^{-1}]$
$F(X)$	- Função de superfície	$[-]$
g	- Aceleração da gravidade	$[m \cdot s^{-2}]$

G_i	- Caudal molar de i	[kmol _i ·min ⁻¹]
G_{out}	- Caudal molar de mistura gasosa à saída do reactor	[kmol _i ·min ⁻¹]
G_m	- Caudal mássico de uma mistura gasosa	[kg·min ⁻¹]
G_v	- Caudal volumétrico de uma mistura gasosa	[m ³ ·min ⁻¹]
H	- Altura do leito fluidizado expandido (altura atual)	[m _r]
H_{mf}	- Altura do leito às condições de mínima fluidização	[m _r]
ΔH_r	- Entalpia de reacção química	[kJ·mol ⁻¹]
J_i	- Fluxo difusivo da espécie i (1ª Lei de Fick)	[kmol·m ⁻² ·s ⁻¹]
k_{be}	- Coeficiente global de transferência de massa entre a fase de bolha e a fase de emulsão	[m _r ³ ·m _b ⁻² ·s ⁻¹]
k_c	- Coeficiente de transferência de massa na camada limite de partículas reativas	[m _r ³ ·m _c ⁻² ·s ⁻¹]
k_m	- Coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	[m _r ³ ·m _r ⁻³ ·s ⁻¹]
k_1	- Constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem à superfície do sólido reativo	[m _r ³ ·kg _c ⁻¹ ·s ⁻¹]
k_1'	- Constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem referida à área total da partícula reativa	[m _r ³ ·m _c ⁻² ·s ⁻¹]
k_{ij}	- Coeficiente de transferência de massa local entre as fases i e j	[m _r ³ ·m _r ⁻² ·s ⁻¹]
k_k	- Constantes de velocidade L-H	[var]
k_0	- Fator pré-exponencial	[m _r ³ ·kg _c ⁻¹ ·s ⁻¹]
K	- Constante aparente de velocidade de reacção química heterogénea baseada na concentração <i>bulk</i> da emulsão	[m _r ³ ·kg _c ⁻¹ ·s ⁻¹]
K_t	- Constante global de reacção química baseada na concentração do reagente gasoso à entrada do reator	[m _r ³ ·m _r ⁻³ ·s ⁻¹]
L	- Espessura de uma casca localizada à periferia externa da partícula reativa	[m _c]
M_i	- Massa molar do componente gasoso i	[kg _i ·kmol _i ⁻¹]
M_A	- Massa molar do componente gasoso A	[kg _A ·kmol _A ⁻¹]
M_C	- Massa molar do carbono	[kg _c ·kmol _c ⁻¹]
M_G	- Massa molar de uma mistura gasosa	[kg _G ·kmol _G ⁻¹]
m_c	- Massa de partículas reativas	[kg _c]
m_{C_in}	- Massa de carbono total admitido ao reactor	[kg _c]
m_{C-CO_2}	- Massa de carbono presente como CO ₂	[kg _c]
m_{C-CO}	- Massa de carbono presente como CO	[kg _c]
m_p	- Massa de partículas de enchimento do leito	[kg _p]
N_0	- Número de orifícios por unidade de área do distribuidor	[orifícios·m _r ⁻²]
N_A	- Fluxo difusivo do reagente gasoso A através da camada limite das partículas reativas	[kmol _A ·m _r ⁻² ·s ⁻¹]

N_B	- Fluxo difusivo do produto gasoso B através da camada limite das partículas reativas	$[\text{kmol}_B \cdot \text{m}_f^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
N_{AL}	- Variação do fluxo difusivo do reagente gasoso através da camada limite das partículas reativas	$[\text{kmol}_A \cdot \text{m}_f^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
N_t	- Número de sítios ativos na superfície de partículas reativas	$[-]$
P	- Pressão absoluta	$[\text{Pa}]$
P_{atm}	- Pressão atmosférica	$[\text{Pa}]$
P_A	- Pressão parcial do gás A	$[\text{Pa}_A]$
P_r	- Pressão absoluta no reator	$[\text{Pa}]$
$(-r_A)_i$	- Velocidade intrínseca de desaparecimento de CO_2 por reação química heterogénea na fase i	$[\text{mol}_A \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_C^{-1}]$
$(-R_A)$	- Velocidade aparente de desaparecimento de CO_2	$[\text{mol}_A \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_r^{-3}]$
$(r_B)_i$	- Velocidade intrínseca de formação de CO por reação heterogénea na fase i	$[\text{mol}_B \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_C^{-1}]$
(R_B)	- Velocidade aparente de formação de CO	$[\text{mol}_B \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_r^{-3}]$
$(-R_C)$	- Velocidade aparente de gasificação de carbonizado	$[\text{mol}_C \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}_r^{-3}]$
$(-r_C)$	- Velocidade intrínseca de desaparecimento de carbono por reação química heterogénea	$[\text{mol}_C \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_C^{-1}]$
R_C	- Velocidade de reação	$[\text{s}^{-1}]$
r_c	- Raio das partículas de reactivas de carbonizado	$[\text{m}]$
R_1	- Resistência associada à reacção química heterogénea e ao transporte nos poros do carbonizado	$[\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$
R_2	- Resistência associada à transferência de massa na camada limite	$[\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_r^{-3}]$
R_3	- Resistência associada à transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	$[\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$
R_4	- Soma de todas as resistências no reator	$[\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$
R	- Constante dos gases perfeitos ($= 8314 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$[\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
R_p	- Raio dos poros	$[\text{m}]$
$Re_{p,mf}$	- Número de Reynolds duma partícula às condições de mínima fluidização	$[-]$
Re	- Número de Reynolds duma partícula às condições atuais	$[-]$
Sh	- Número de Sherwood	$[-]$
S_t	- Área específica total das partículas reativas	$[\text{m}_C^2 \cdot \text{kg}_C^{-1}]$
S_e	- Área específica externa das partículas reativas	$[\text{m}_C^2 \cdot \text{kg}_C^{-1}]$
S_v	- Área específica interna das partículas reativas	$[\text{m}_C^2 \cdot \text{kg}_C^{-1}]$
T	- Temperatura absoluta	$[\text{K}]$
T_{ref}	- Temperatura do termopar de referência (do circuito de junção fria)	$[\text{K}]$
t	- Tempo	$[\text{min}]$
t_e	- Tempo de ensaio	$[\text{min}]$

t_H	- Tempo necessário para as bolhas atravessarem o reator	[s]
u_{mf}	- Velocidade superficial de mínima fluidização	[m·s ⁻¹]
u_b	- Velocidade de ascensão duma bolha isolada no reator	[m·s ⁻¹]
u_{br}	- Velocidade atual de ascensão das bolhas no reator	[m·s ⁻¹]
u	- Velocidade superficial referida à secção livre do escoamento	[m·s ⁻¹]
V	- <i>Output</i> de um caudalímetro	[Volt]
V_r	- Volume do reator	[m ³]
v	- Caudal volumétrico de gás através do reator a P,T	[m ³ ·s ⁻¹]
v_i	- Caudal volumétrico de gás através da fase i do reator a P,T	[m ³ ·s ⁻¹]
V_g	- Volume de intrusão dum fluido de deslocamento nos vazios relativos à porosidade acessível das partículas reativas	[m ³ ·kg ⁻¹]
w_c	- Massa de partículas reativas por unidade de volume de sólidos totais	[kg _c ·m _{c+p} ⁻³]
w_i	- Fração mássica do componente i numa mistura	[kg _i ·kg ⁻¹]
X	- Número de renovações das bolhas	[-]
X_A	- Grau de conversão do reagente gasoso A entre a entrada e a saída do leito fluidizado	[-]
y_i	- Fração molar do componente i (referido à mistura)	[kmol _i ·kmol _M ⁻¹]
z	- Distância à base do leito fluidizado, $0 \leq z \leq H$	[m]

Símbolos gregos

α_i	- Fração volumétrica de sólidos na fase i	[m _s ³ ·m _i ⁻³]
Ψ_i	- Fração do volume do reator ocupado pela fase i	[m _i ³ ·m _r ⁻³]
β	- Fração do caudal total de fluidização que ocorre como bolhas	[-]
ε	- Fração total de vazios do leito	[m _v ³ ·m _r ⁻³]
ε_d	- Fração de vazios da fase emulsão em relação ao volume do leito	[m _e ³ ·m _r ⁻³]
ε_{mf}	- Fração de vazios do leito às condições de mínima fluidização	[m _r ³ ·m _e ⁻³]
ε_{ve}	- Fração atual de vazios da emulsão (= ε_{mf})	[m _r ³ ·m _e ⁻³]
ε_{vb}	- Fração atual de vazios das bolhas	[m _r ³ ·m _b ⁻³]
ε_b	- Fração do volume do reator ocupado pelas bolhas	[m _b ³ ·m _r ⁻³]
ω_c	- Massa de partículas reativas por unidade de volume do reator	[kg _c ·m _r ⁻³]
ω_i	- Concentração de sólidos na fase i por unidade de volume do reator	[g _c ·cm _r ⁻³]
φ_c	- Esfericidade das partículas reativas	[-]
φ_p	- Esfericidade das partículas do enchimento	[-]
τ_c	- Tortuosidade dos poros das partículas reativas	[-]
τ_e	- Tortuosidade dos vazios da fase de emulsão	[-]
η	- Fator de eficiência para uma reação química heterogénea de primeira ordem	[-]
δ_{dif}	- Espessura da camada limite das partículas reativas	[m _f]

χ_c	- Porosidade das partículas reativas	$[m_f^3 \cdot m_c^{-3}]$
ρ_c	- Massa volúmica aparente das partículas reativas de carbonizado	$[kg_c \cdot m_c^{-3}]$
ρ_p	- Massa volúmica aparente das partículas do enchimento	$[kg_p \cdot m_p^{-3}]$
ρ_g	- Massa volúmica do fluido gasoso	$[kg_f \cdot m_f^{-3}]$
ρ_s	- Massa volúmica verdadeira das partículas reativas	$[kg_c \cdot m_c^{-3}]$
Φ	- Módulo de Thiele para uma reação heterogénea de primeira ordem	$[-]$
χ_c	- Porosidade das partículas reativas	$[m_f^3 \cdot m_c^{-3}]$
μ	- Viscosidade dinâmica da mistura gasosa	$[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$

Subscriptos

i	- referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa
j	- referente ao sensor de caudal mássico j ou à mistura j
G	- referente a uma mistura de gases
A	- CO ₂ ou H ₂ O
B	- CO ou H ₂
C	- Carbono
c	- Carbonizado

1 INTRODUÇÃO

A população mundial tem vindo a ser confrontada com vários problemas globais e locais, quer de cariz social, tais como o envelhecimento da população, o crescimento populacional ou a concentração em cidades, quer de cariz económico, tais com a fome ou a acessibilidade a recursos, quer de cariz ambiental, tais como a poluição atmosférica, da água e do solo ou a utilização desenfreada dos recursos naturais. A perceção destes problemas tem preenchido, com cada vez maior importância, as agendas de diversos países mais desenvolvidos na procura da sua resolução ou remediação.

Muitos dos problemas ambientais atuais têm sido causados por ações antropogénicas. Desde que o Homem descobriu, em 1712, os combustíveis fósseis graças à invenção da máquina de vapor, por Thomas Newcomen (Züttel, A; Borgschulte, A; Schlapbach, 2008), este tem utilizado e encontrado mais formas de converter energia, mas em contrapartida tem criado problemas ambientais, tais como a emissão de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera.

Tratando-se de problemas à escala global a procura de soluções à escala mundial têm levado à criação de vários protocolos, tais como o Protocolo de Quioto relativo à redução da emissão de gases de efeito de estufa, a conferência Rio +20 ou o Protocolo de Montreal, e à implementação de várias estratégias internacionais, nacionais e locais para tentar minimizar e corrigir as alterações climáticas provocadas pelo uso descontrolado de combustíveis fósseis.

A energia tornou-se num elemento tão importante na sociedade contemporânea que o facto da maioria das fontes atuais baseadas nos combustíveis fósseis serem limitadas motivou a procura de fontes alternativas e renováveis. A utilização de energias não renováveis é também responsável pela grande maioria dos impactes negativos que ocorrem no ambiente, daí a procura por fontes de energias mais limpas. Sendo assim observou-se nos últimos anos uma crescente procura para: (i) melhorar e aumentar a eficiência de conversão dos processos de obtenção de energia atualmente existentes baseados nos combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) ou na energia da fissão nuclear; (ii) aumentar a produção de energia a partir fontes renováveis baseadas no fluxo de energia solar (hídrica, térmica, fotovoltaica, de biomassa, eólica, etc...).

1.1 ENERGIA NO MUNDO

Atualmente, e de uma forma mais geral, podemos definir as fontes energéticas disponíveis ao Homem em dois grandes grupos (Neves, D. dos S. F. das, 2007): os recursos capitais de energia, tais como os combustíveis fósseis, energia geotérmica e energia nuclear; e as fontes que resultam direta ou indiretamente da ação do Sol ou da Lua.

Em termos de disponibilidade atual e futura, podemos dividir os recursos energéticos disponíveis em duas categorias: fontes renováveis (geotérmica, solar, eólica, hídrica, das marés, etc...) responsáveis por 19% do consumo mundial de energia final em 2011 (REN21, 2013) e as energias não renováveis (petróleo, carvão, gás natural, nuclear) que têm assegurado o crescimento dos países mais desenvolvidos ao longo dos anos até ao presente.

As energias renováveis são energias limpas, disponíveis no ambiente e que vêm de recursos naturais como o sol, a água ou o vento. Enquanto algumas delas têm um aproveitamento contínuo (energia hídrica, geotérmica e biomassa), outras têm uma disponibilidade que varia ao longo do tempo, ou intermitente (energia eólica, das ondas, das marés e solar). Assim é imprescindível dispor de fontes de energias contínuas, pois numa sociedade que necessita constantemente de energia para a realização das suas atividades diárias é difícil a gestão da energia baseada em fontes intermitentes.

Os diferentes governos mundiais têm apostado cada vez mais na produção de energia a partir de fontes renováveis, e.g. a Diretiva 2009/28/CE que criou linhas de orientação para a promoção da utilização de fontes de energias renováveis (União Europeia, 2009), fazendo com que em 2011 20,6% do consumo de eletricidade da União Europeia proveio dessas fontes, representando 13,4% do consumo final (REN21, 2013).

1.1.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os combustíveis fósseis são fontes energéticas que resultam de um longo processo de degradação de material orgânico (na ordem dos milhares de anos), não sendo portanto renováveis à escala humana. São atualmente utilizados em grande escala para a produção de energia a nível mundial através de processos termoquímicos (combustão, gasificação e pirólise), e são os principais combustíveis no que toca à produção de eletricidade, situação que é esperada manter-se até pelo menos 2035, como é possível verificar na Figura 1.1 (OECD/IEA, 2010).

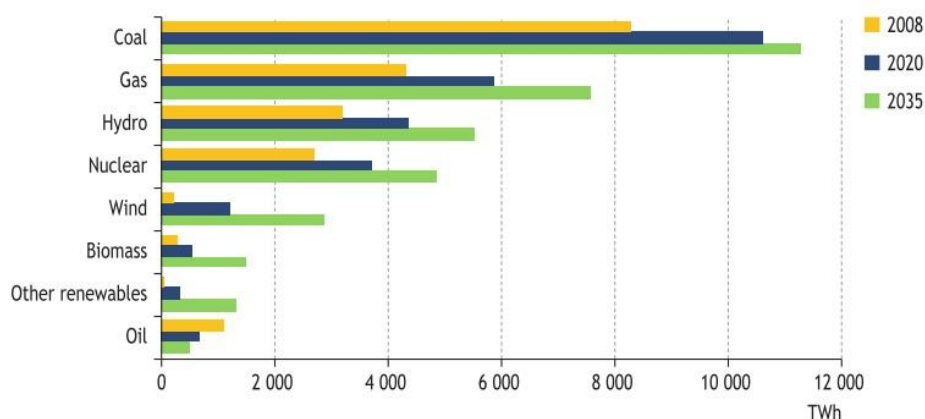


Figura 1.1 – Geração de eletricidade no mundo (projeção) em TWh. (Fonte: OECD/IEA, 2010)

Um dos grandes problemas resultantes da utilização de combustíveis fósseis prende-se com a emissão de CO₂ para a atmosfera, onde vem sendo acumulado. De facto, este gás com efeito de estufa é considerado um dos grandes responsáveis pelas alterações climáticas que se acredita estarem em curso. Estimou-se que em 2011 foram emitidos 31 342 Mt de CO₂ (OECD/IEA, 2013) só do uso de combustíveis fósseis, sendo 44% originários do carvão (Figura 1.2).

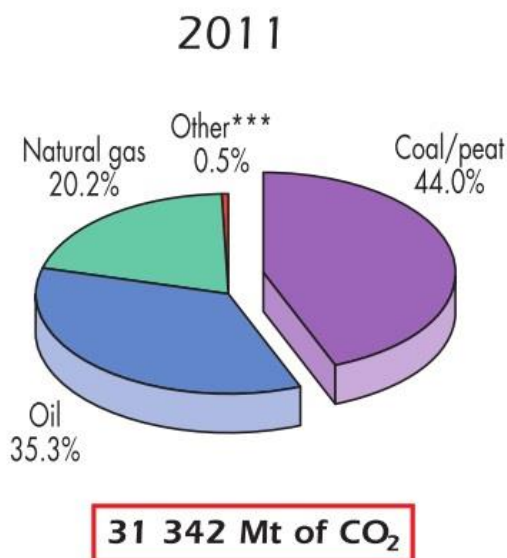


Figura 1.2 – Percentagem da emissão de CO₂ resultantes da combustão (Fonte: OECD/IEA, 2013)

1.1.2 ENERGIA PRIMÁRIA NO MUNDO

A energia primária é a energia que entra tal e qual no sistema energético mundial a partir das fontes disponíveis, a partir das quais é convertidas em formas de energia utilizáveis nos equipamentos consumidores, forma que estão identificadas como energia final. É responsável pela produção da energia final e será sempre maior que essa, devido ao rendimento da conversão energética nunca ser 100%.

Tal como foi referido no ponto anterior, existe combustíveis fósseis e energias renováveis espalhados pelo mundo. Pela Figura 1.3 podemos verificar que a produção mundial de energia primária aumentou (em concordância com os últimos 10 anos), atingido o valor de 13 113 Mtep em 2011 (OECD/IEA, 2013).

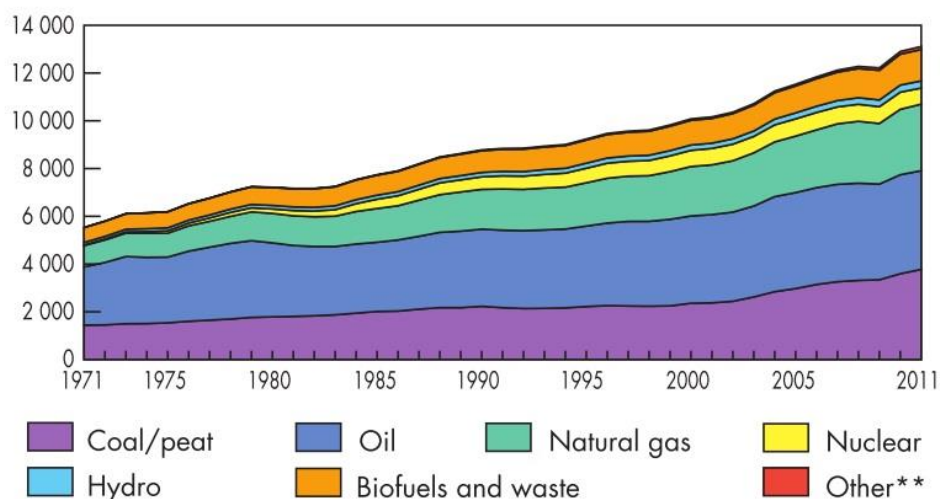


Figura 1.3 - Produção de energia primária a escala mundial (Fonte: OECD/IEA, 2013)

Neste contexto, cerca de 31,5% corresponde à produção de petróleo, 28,8% à de carvão e 21,3% à de gás natural. Na OCDE registou-se uma queda na produção de energia primária entre os anos de 2010 e 2012, situando-se nos 5239 Mtep no ano de 2012. Em relação à produção de energia primária, a OCDE continua a ser a maior produtora mundial situando-se nos 40,5% (Figura 1.4).

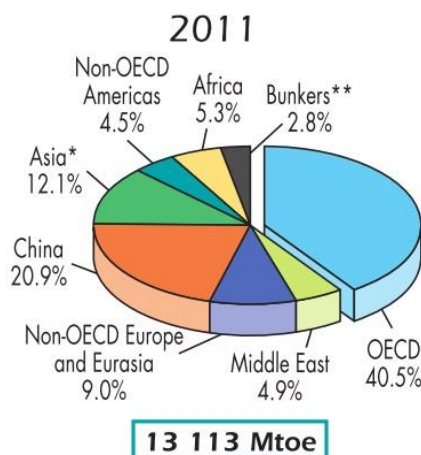


Figura 1.4 - Produção de energia primária por zona (Fonte: OECD/IEA, 2013)

O principal produtor de petróleo a nível mundial é o Médio Oriente, apesar de a sua produção ter diminuído dos 36,7% em 1973 para 32,5% em 2012 (OECD/IEA, 2013). Ao analisarmos a lista dos maiores produtores (Tabela 1.1), podemos verificar que dois dos grandes produtores (Estados Unidos da América e República Popular da China) são também dos grandes importadores, daí podemos concluir que esses dois países não conseguem satisfazer as suas necessidades em petróleo. Muitos dos outros países importadores não conseguem produzir energia primária suficiente para satisfazer as suas necessidades energéticas. Esta dependência é marcada pelo facto de que 7 dos 10 maiores produtores fazem também parte do grupo dos 10 maiores importadores (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Produtores, exportadores e importadores de petróleo (Fonte: OECD/IEA, 2013)

Produtores	Exportadores	Importadores
Arábia Saudita	Arábia Saudita	Estados Unidos da América
Federação Russa	Federação Russa	República Popular da China
Estados Unidos da América	República Islâmica do Irão	Japão
República Islâmica do Irão	Nigéria	Índia
República Popular da China	Emirados Árabes Unidos	República da Coreia
Canada	Iraque	Alemanha
Emirados Árabes Unidos	Venezuela	Itália
Venezuela	Kuwait	França
Kuwait	Canada	Singapura
Iraque	Angola	Países Baixos

Em termos de produção de carvão a situação alterou-se desde 1973, onde a OCDE era a grande produtora com 56,2%. Atualmente a República Popular da China é a maior produtora mundial, com 45,3% (OECD/IEA, 2013).

Pela Figura 1.5 é possível verificar que a produção global de carvão aumentou cerca de 156% entre 1973 (3073 Mt) e 2012 (7831 Mt). Este aumento acentuou-se devido ao aumento da economia Chinesa que se baseou sobre a produção de carvão barato, e sobre a importação chinesa de carvão a partir de 2009 (Wang, Feng and Tverberg, 2013). Estima-se que ao ritmo atual de produção as reservas de carvão irão satisfazer as necessidades durante próximos 150 anos (OECD/IEA, 2010), enquanto Rutledge (2011) estimou que a produção a longo termo será de 680 Gt, atingido a exaustão de 90% das reservas em 2070. Na Tabela 1.2 podemos verificar quem são os maiores produtores, exportadores e importadores de carvão.

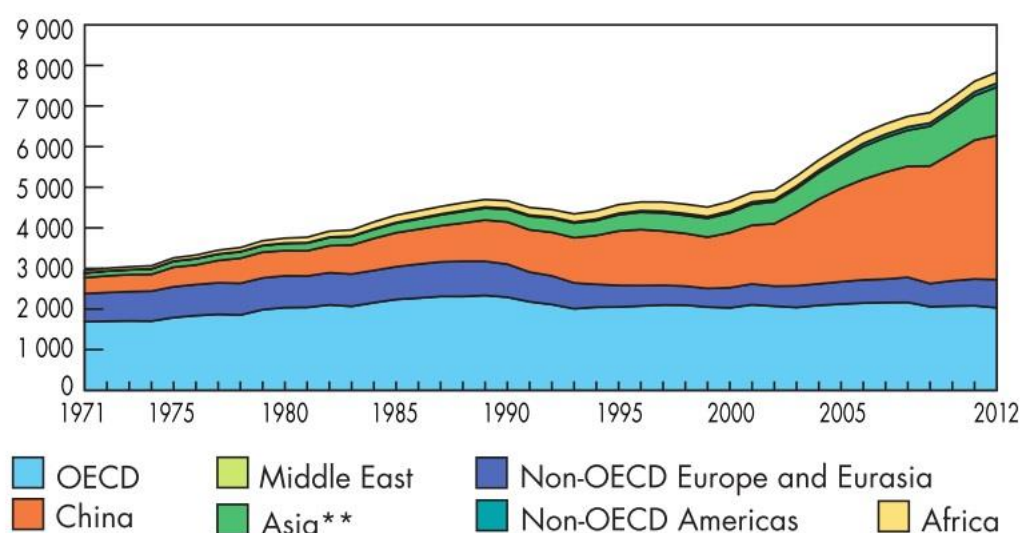


Figura 1.5 - Produção de carvão por região (Fonte: OECD/IEA, 2013)

Tabela 1.2 - Produtores, importadores e exportadores de carvão (Fonte: OECD/IEA, 2013)

Produtores	Exportadores	Importadores
República Popular da China	Indonésia	República Popular da China
Estados Unidos da América	Austrália	Japão
Índia	Estados Unidos da América	Índia
Indonésia	Federação Russa	República da Coreia
Austrália	Colômbia	Taiwan
Federação Russa	África do Sul	Alemanha
África do Sul	Cazaquistão	Reino Unido
Alemanha	Canadá	Turquia
Polónia	Mongólia	Itália
Cazaquistão	Vietname	Malásia

Em relação ao gás natural, a produção triplicou desde 1973 até 2012, i.e. aumentou de 1226 bcm para 3435 bcm. Os países da OCDE são os maiores produtores, apesar da sua contribuição na produção à escala global ter baixado dos 71,3% para os 35,8%. É de esperar que a produção mundial atinja um pico máximo entre os anos 2025 e 2066, atingido uma produção entre 139,6 e 216,6 EJ/ano (Mohr and Evans, 2011).

1.1.3 CONSUMO DA ENERGIA PRIMÁRIA MUNDIAL

O consumo de energia primária está estritamente ligada ao rendimento económico e ao crescimento populacional. A população mundial aumentou 1,6 biliões de pessoas nos últimos 20 anos, sendo de esperar um crescimento 1,3 biliões de pessoas nos próximos 20 (BP, 2013a). Assim, é de esperar um crescimento de 1,6% no consumo de energia primária entre 2011 e 2030, do qual 90% deste crescimento será devido a países fora da OCDE (BP, 2013a), enquanto não é esperado um crescimento tão acentuado nos países da OCDE. Na Figura 1.6 podemos verificar o crescimento do consumo de energia primária por fonte de energia.

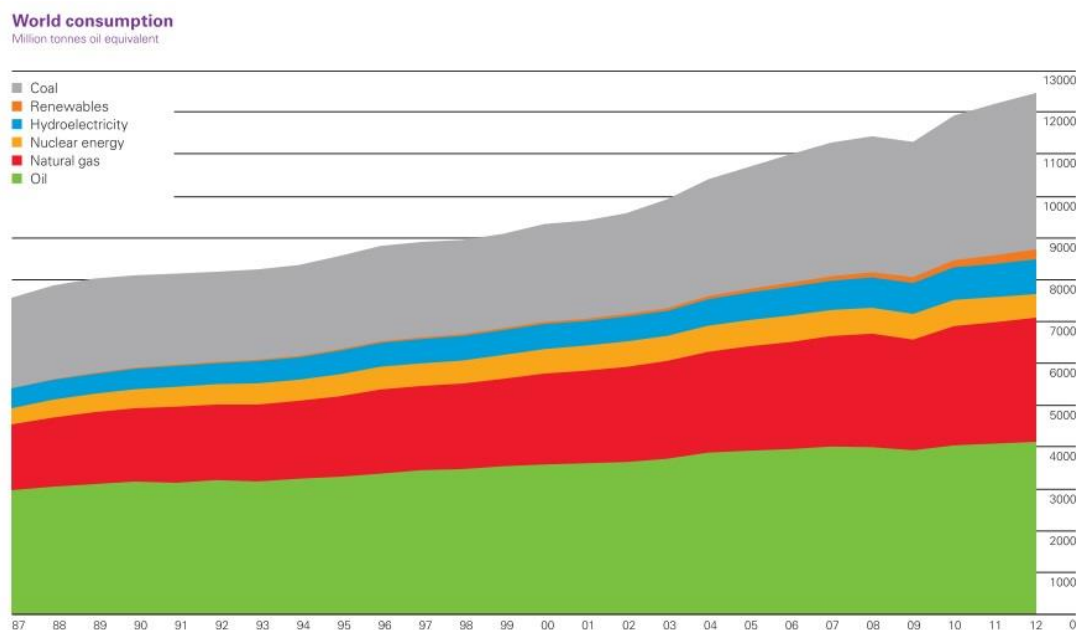


Figura 1.6 - Evolução do consumo mundial de energia primária. (Fonte: BP, 2013b)

Entre 2011 e 2012 verificou-se um aumento de 1,8% do consumo de energia primária, devido sobretudo a evolução do consumo por parte dos países não integrantes da OCDE (BP, 2013b). O petróleo continua a ser a fonte principal de energia primária. Na Tabela 1.3 podemos verificar os consumos totais por região no ano de 2012, em Milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep).

Tabela 1.3 - Consumo de energia primária por regiões, em Mtep

Região	Consumo	Percentagem
América do Norte	2725,4	21,8%
América do Sul e Central	665,3	5,3%
Europa e Eurásia	2928,5	23,5%
Médio Oriente	761,9	6,1%
África	403,3	3,2%
Ásia do Pacífico	4992,2	40%

Podemos verificar que o maior consumo pertence à Ásia do Pacífico (sobretudo China e Índia) e mais de 50% desse consumo é carvão (Figura 1.7). A China foi responsável pela produção de 3 723 TWh de eletricidade no ano de 2011 através do carvão (OECD/IEA, 2013).

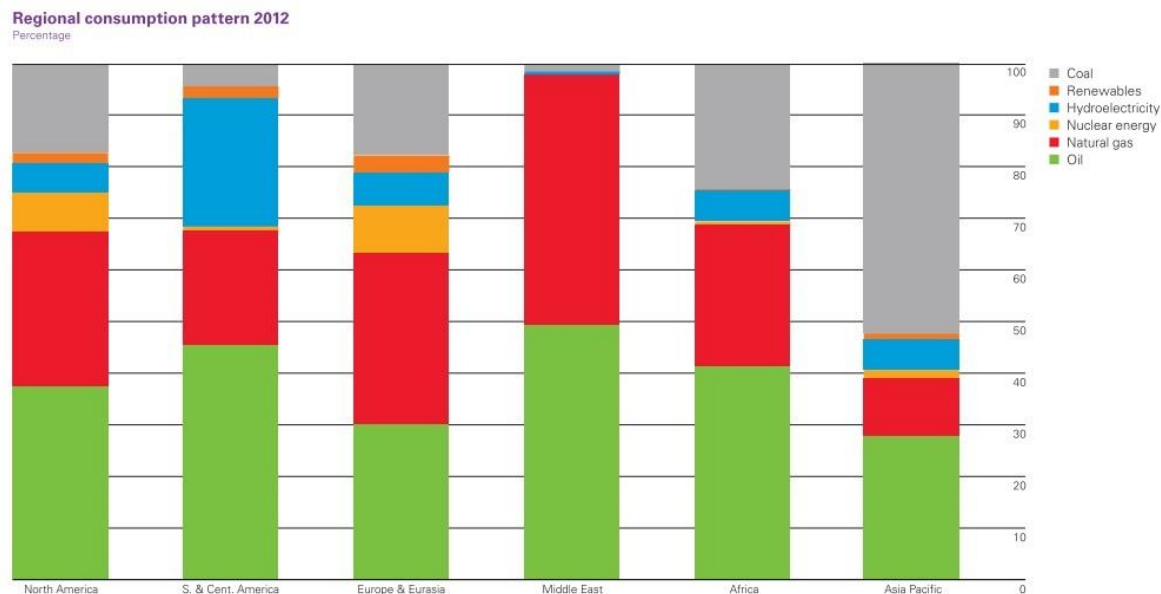


Figura 1.7 - Consumo das diferentes fontes primárias por região. (Fonte: BP, 2013b)

É possível verificar que apenas na Ásia do Pacífico é que se verifica um maior consumo de carvão, devido ao facto da economia chinesa basear-se sobretudo no consumo desse combustível. Nas outras regiões o petróleo é a energia primária mais consumida.

Em 2010 a indústria foi responsável pelo consumo de 80,7% do carvão total, enquanto o petróleo foi sobretudo utilizado nos transportes, representando 62,3% do consumo total (OECD/IEA, 2013). O gás natural foi sobretudo utilizado para consumo doméstico, serviços públicos e comerciais, agricultura e outros serviços.

1.1.4 CONSUMO DE ENERGIA FINAL NO MUNDO

Desde 1973 até 2011, o consumo mundial de energia final aumentou de 4674 Mtep para 8918 Mtep, significando que apenas cerca de 68% da energia primária produzida é consumida como energia final (OECD/IEA, 2013). Na Figura 1.8 é possível verificar percentagem de consumo de cada tipo de combustível.

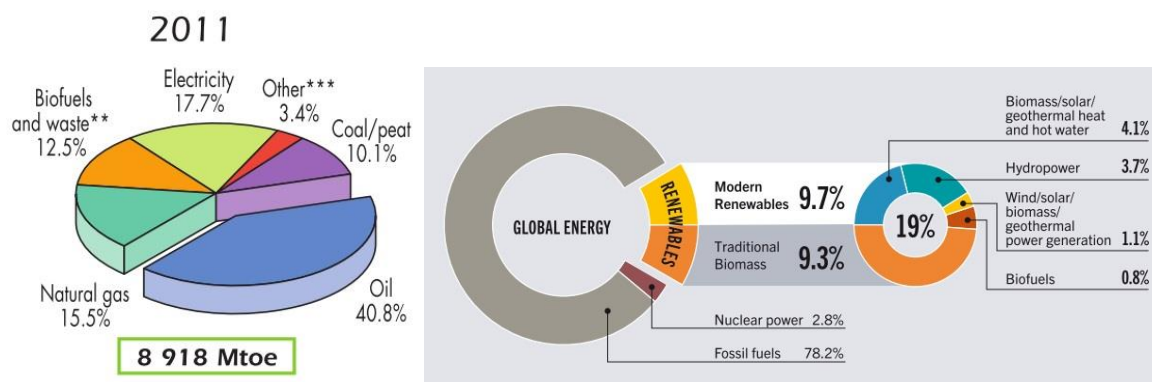


Figura 1.8 – Consumo de energia final por combustível no ano de 2011 (Fontes: OECD/IEA, 2013; REN21, 2013) “Other” refere-se à fontes alternativas de combustíveis como geotérmica, solar, eólica, etc...

O petróleo é a principal fonte de energia final, apesar de desde 1973 a sua percentagem de utilização ter baixado dos 48,1% para os 40,8% (OECD/IEA, 2013). 62,3% do consumo total de petróleo é devido aos transportes nos países da OECD. A eletricidade representa 17,7% do consumo final, sendo que os combustíveis fósseis contribuem para 78,3% deste consumo (Figura 1.9).

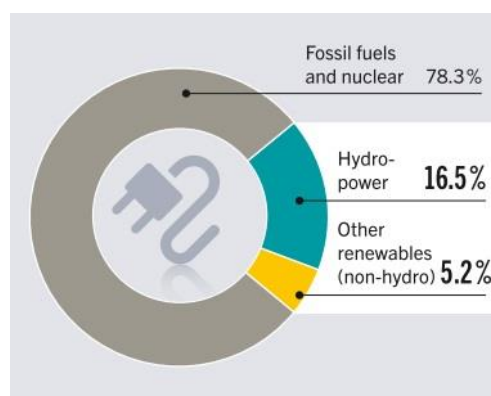


Figura 1.9 - Percentagem das fontes de energias na produção de eletricidade (REN21, 2013).

A utilização de petróleo tem decrescido ao longo do tempo para a produção de eletricidade, tendo-se preferido a utilização de carvão ou intensificando a produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis. De facto, em 2011, 41,3% da eletricidade produzida provinha de carvão (OECD/IEA, 2013), sendo que a expressão desse último na energia final é baixa. A biomassa e os resíduos representam praticamente 13% da energia final consumida em 2011.

Os países da OCDE são responsáveis por 41% do consumo de energia final, mas esse valor é baixo em comparação ao de 1973 (60,4%) (OECD/IEA, 2013). Esta diminuição provém sobretudo do aumento da contribuição da China (de 7,9% para 18,4%).

O carvão é sobretudo usado na indústria (80,7%), enquanto o petróleo é largamente utilizado nos transportes (62,3%) e o gás natural e eletricidade (44,2% e 55,8%, respetivamente) na agricultura, serviços comerciais e consumo doméstico (OECD/IEA, 2013).

1.2 ENERGIA EM PORTUGAL

Os últimos 8 anos em Portugal têm sido marcados por um decréscimo constante dos consumos de energia primária e energia final (Figura 1.10) (DGEG, 2012). O menor decréscimo observado no ano de 2012 (-2.8%) é devido ao aumento do consumo na produção elétrica a partir de carvão (DGEG, 2012).

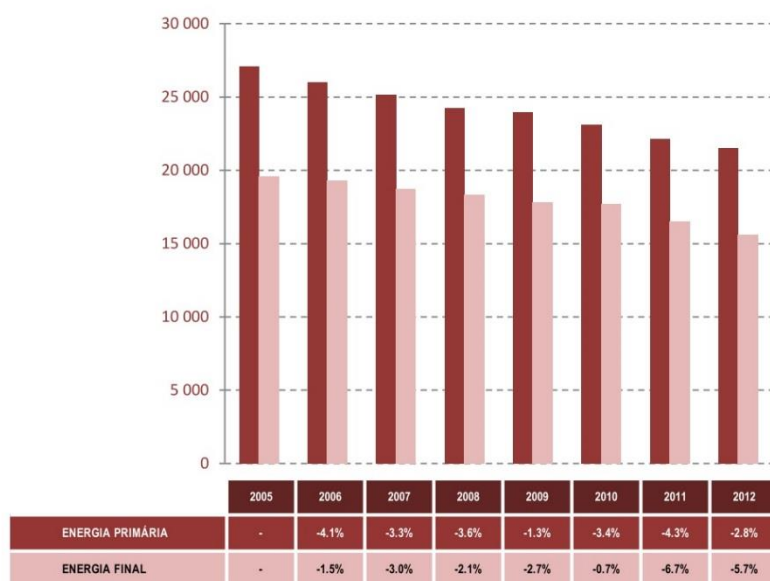


Figura 1.10 - Evolução do consumo de energia primária e final em Portugal (Fonte: DGEG, 2012)

Portugal é sobretudo um país importador de energia por consumir mais do que aquela que consegue efetivamente produzir com os recursos endógenos que possui, revelando uma forte dependência energética em relação ao exterior. Este último ponto será abordado com mais detalhe na secção 1.2.3.

1.2.1 UTILIZAÇÃO DE ENERGIA PRIMÁRIA EM PORTUGAL

Em 2012, o consumo de energia primária em Portugal era cerca de 21 Mtep (DGEG, 2012), correspondente a 0,2% do consumo de energia primária mundial (BP, 2013b).

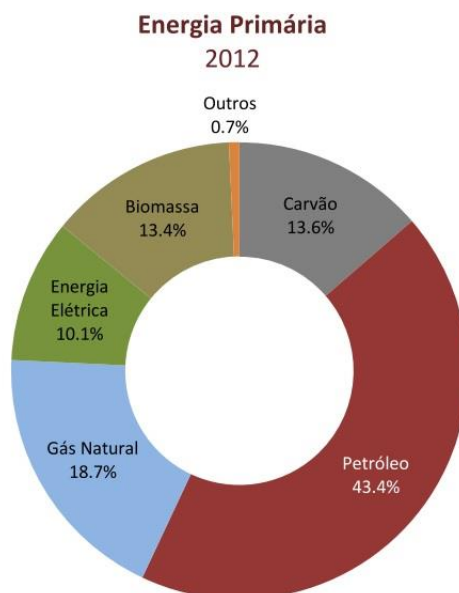


Figura 1.11 - Energia primária em Portugal (Fonte: DGEG, 2012)

É possível verificar pela Figura 1.11 que o petróleo ocupa a maior fração do consumo de energia primária com 43,4%, seguida do gás natural (18,7%) e do carvão (13,6%).

Em relação ao ano de 2011 o petróleo sofreu uma queda de 9,9% (de 10 331 496 tep para 9 312 123 tep), sobretudo devido a queda de produção elétrica e dos combustíveis rodoviários (DGEG, 2012). Esse consumo representou 0,3% do consumo mundial de petróleo como energia primária (BP, 2013b).

Desde a sua introdução no mercado, o gás natural tem conhecido um aumento no seu consumo como energia primária. Entre 2011 e 2012 observou-se uma queda no seu consumo na ordem dos 10,2% (de 4 482 910 tep para 4 027 181 tep), muito maior do que a diminuição observada entre 2010 e 2011 (-0,5%) e que contradiz os aumentos observados entre 2006 e 2010 (DGEG, 2012). Essa diminuição deve-se a uma quebra no consumo de gás natural nas centrais termoelétricas a gás natural.

Foi registado um aumento brutal no consumo de carvão entre 2010 e 2012. Existe um aumento de 34,1% no período 2010-2011 (1 656 757 tep e 2 222 481 tep

respetivamente), muito perto dos 31,9% no período 2011-2012 (2 222 481 tep e 2 930 372 tep respetivamente) (DGEG, 2012). Essas diferenças existem devido ao uso muito acentuado das centrais termoelétricas a carvão (DGEG, 2012). Curiosamente se for observado o período entre Abril de 2012 e Abril de 2013, é perceptível uma queda no consumo de carvão para a produção de eletricidade na ordem dos 10%, justificada pelo aumento da produção hídrica e eólica (DGEG, 2013).

1.2.2 CONSUMO DE ENERGIA FINAL EM PORTUGAL

O consumo de energia final em Portugal é sobretudo assente em petróleo (52,1%) e eletricidade (28,5%), como pode ser verificado na Figura 1.12.

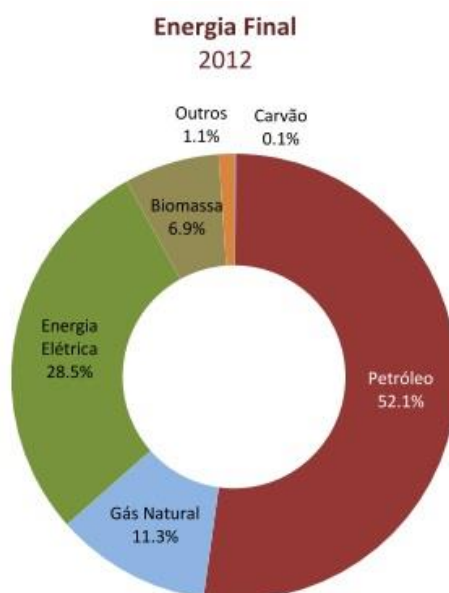


Figura 1.12 - Energia final em Portugal (Fonte: DGEG, 2012)

O consumo de energia final entre 2011 e 2012 baixou 5,7% (de 16 508 018 tep para 15 560 127 tep). Esta queda deve-se principalmente à redução no consumo de derivados do petróleo (DGEG, 2012). Entre esses dois anos verificou-se uma queda de 11,4% no consumo final de derivados de petróleo, sendo que os combustíveis rodoviários (que representam 70% do consumo total) registaram uma baixa de 9,2% (DGEG, 2012). Ao analisar os dados entre Abril de 2012 e Abril de 2013 observa-se uma queda entre os diferentes derivados do petróleo, à exceção do GPL (DGEG, 2013).

É possível verificar que o gasóleo, gasolina 95 e gasolina 98 sofreram quedas de 9,0%, 7,7% e 18,7% respetivamente (DGEG, 2013). Os derivados para outros usos (gasóleo agrícola, gasóleo de aquecimento, fuel-eletricidade e fuel-indústria) sofreram uma queda média no seu consumo de 21,4% (DGEG, 2013).

O carvão não tem muita expressão no panorama do consumo de energia final nacional (0,1%) visto que cerca de 94% do carvão importado é utilizado para a produção de eletricidade (DGEG, 2013). Apesar disso foi observado uma queda no consumo final de carvão por parte da indústria, na ordem dos 6%, entre Abril de 2012 e Abril de 2013 (DGEG, 2013).

O gás natural é sobretudo consumido pela indústria, serviços e uso doméstico como energia final. Entre o ano de 2011 e 2012 observou-se um aumento de 3,8% (1 543 951 tep para 1 602 840 tep) (DGEG, 2012). Entre Abril de 2012 e Abril de 2013 esse aumento foi cerca de 7% (DGEG, 2013).

O consumo final de eletricidade em Portugal voltou a apresentar uma queda na ordem dos 3%, tanto entre 2010 e 2011 como entre 2011 e 2012 (DGEG, 2012). O consumo de biomassa aumentou 5,2% no período homólogo (DGEG, 2012).

1.2.3 *DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA*

Portugal é um país do qual o mercado energético depende fortemente das energias fósseis. Devido ao facto de Portugal não praticar a exploração de energias fósseis nacionais desde 1994, o país tornou-se um país importador de energias fósseis (Neves, D. dos S. F. das, 2007). Assim é de todo o interesse medir a dependência energética do país, pois a situação energética nacional depende de países que em alguns casos têm situações políticas e/ou económicas pouco estáveis.

A dependência energética calcula-se pela expressão

$$Dependência\ energética[\%] = \frac{IMP - EXP}{CEP + NMI + AI} * 100 \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde IMP é as importações, EXP as exportações, CEP o consumo de energia primária, NMI e a energia fornecida à navegação marítima internacional e AI é a energia fornecida a aviação internacional (DGEG, 2012). Na Figura 1.13 podemos observar a evolução da dependência energética portuguesa nos últimos 8 anos.

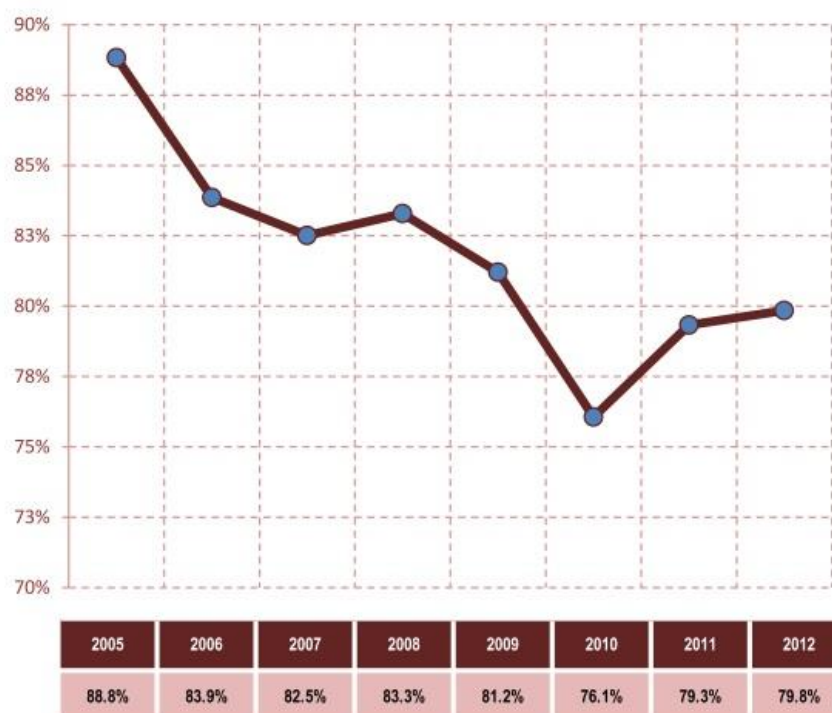


Figura 1.13 - Evolução de dependência energética portuguesa (Fonte: DGEG, 2012)

É possível verificar que a dependência portuguesa tem vindo a diminuir desde 2005, apesar de ter subido 0,5% entre 2011 e 2012. Tal facto deve-se ao aumento do consumo de carvão para a produção de eletricidade e ao aumento da importação de eletricidade. Apesar da diminuição de um ponto de vista geral, a dependência de 79,8% é um valor ainda muito alto, sobretudo tendo em conta a dependência energética média da União Europeia, situada nos 53,8% em 2011 (Eurostat, 2013).

1.3 O CARVÃO COMO COMBUSTÍVEL SÓLIDO

O carvão é uma rocha sedimentar, constituída por uma parte orgânica composta por carbono, hidrogénio, oxigénio e, em menores quantidades, enxofre e azoto e ainda uma parte inorgânica composta por minerais diversos. O carvão tem origem nos materiais biológicos, plantas e restos animais, através de um processo complexo sob a ação da temperatura e pressão, na ausência de oxigénio, ao longo de milhões de anos, num processo conhecido como incarbonização (Matos, 1995).

É de esperar que o carvão seja o combustível mais utilizado no futuro para a produção de eletricidade (BP, 2013a), contando com 39% em 2030. Tal como foi referido na secção 1.1, se o nível de produção atual se manter, é esperado que as reservas existentes sejam

suficientes para manter o consumo de carvão durante pelo menos os próximos 150 anos (OECD/IEA, 2010), sendo que as reservas mundiais de carvão deverão atingir os 90% de exaustão em 2070 (Rutledge, 2011). É o combustível fóssil com o melhor rácio reservas/produção no ano de 2012 (Figura 1.14) e como tal, é esperado que seja o combustível fóssil mais utilizado a longo prazo.

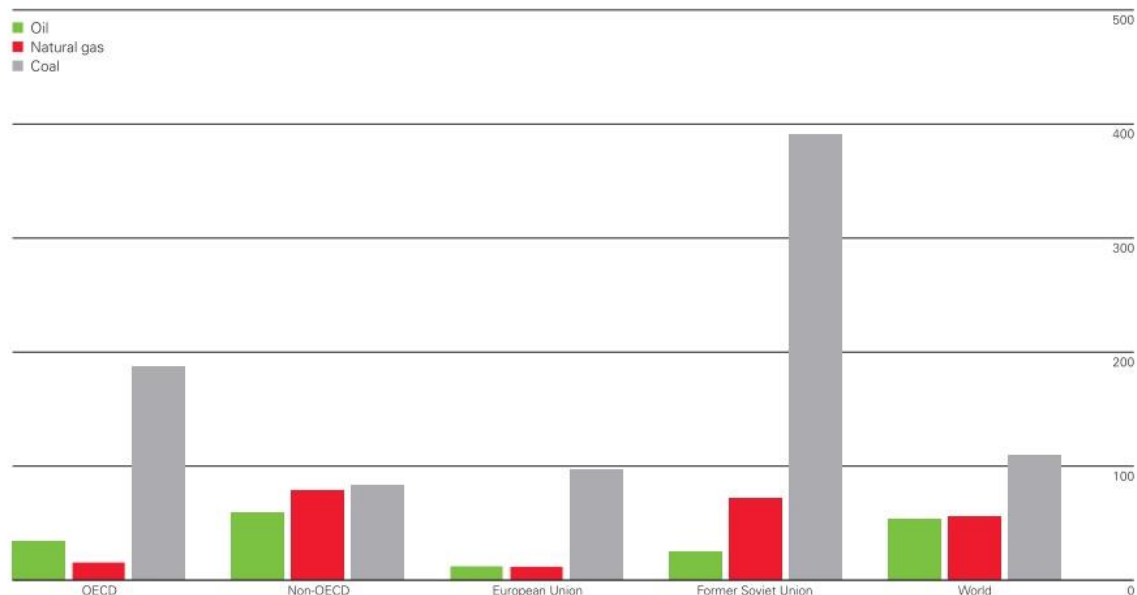


Figura 1.14 - Rácio reservas/consumo dos combustíveis fósseis no ano de 2012 (Fonte: BP, 2013b)

Ao contrário do petróleo ou do gás natural, as reservas de carvão são distribuídas de forma mais uniforme pelo mundo. Mesmo assim, são poucos os países que produzem quantidades suficientes de carvão para ser exportado (Estados Unidos, China, Rússia, Índia, Colômbia e Austrália). É de esperar que a China e a Índia conheçam um crescimento exponencial no consumo de carvão, sobretudo devido aos seus respetivos crescimentos económicos, sendo assim responsáveis em 63% e 29%, respetivamente, pelo crescimento do consumo de carvão total mundial em 2030, enquanto o consumo nos países da OCDE deverá baixar 0,8% (BP, 2013a).

Existem quatro técnicas principais para a conversão do carvão: gasificação, combustão, liquefação e pirólise (Laurendeau, 1978). A gasificação do carvão já foi a fonte principal da produção de gás de cidade, sendo que os processos utilizados eram relativamente eficientes e seguros, mas muito poluentes (OECD/IEA, 2010). Os avanços tecnológicos fizeram com que hoje em dia seja possível produzir gás de síntese a partir da gasificação do carvão ou até de biomassa. Esse gás de síntese pode ser usado como combustível

substituto dos derivados do petróleo através do processo de síntese de Fisher – Tropsch ou pode ser usado diretamente para a produção de eletricidade em células de combustível ou na combustão em turbinas a gás, nomeadamente no âmbito dos processos combinados (IGCC).

O carvão é essencialmente composto por carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre. A concentração desses elementos (numa análise imediata), juntamente com indicadores tais como o poder calorífico ou os compostos voláteis, determinam o tipo ou *rank* do carvão (Laurendeau, 1978). A medida que esse nível aumenta, a concentração de C e o poder calorífico aumentam, enquanto os compostos voláteis, a concentração de H e O e a humidade diminuem. Na Tabela 1.4 estão listados os diferentes tipos de carvão. Assim, como o poder calorífico está associado ao teor em carbono, esse último é um bom indicador: quanto mais alto for o teor em carbono, maior será o poder calorífico do carvão. Também encontram-se elementos minerais tais como caulinite, ilite, sílica, hematite, calcite, siderite, dolomite, ankerita, pirite e gipsite (Laurendeau, 1978).

Tabela 1.4 – Classificação do carvão (dmmf: dry, mineral matter free basis) (Fonte: adaptado de Laurendeau, 1978)

Rank	%C (dmmf)	%H (dmmf)	%O (dmmf)	%MV (dmmf)	Poder calorífico (kJ/kg)	% H ₂ O
Lignite	65 – 72	4,5	30	40 – 50	<19,4	>15
Sub – betuminoso	72 -76	5,0	18	35 – 50	19,4 – 25,6	10 – 15
HVC – betuminoso	76 – 78	5,5	13	35 – 45	25,6 – 30,2	5 – 10
HVB – betuminoso	78 – 80	5,5	10	31 – 45	30,2 – 32,6	3 – 5
HVA – betuminoso	80 – 87	5,5	4 – 10	31 – 40	33,8	1 – 2
MV – betuminoso	89	4,5	3 -4	22 – 31	34,9	<1
LV - betuminoso	90	3,5	3	14 – 22	36,8	<1
Antracite	93	2,5	2	<14	35,4	<1

1.4 SISTEMAS DE CONVERSÃO DO CARVÃO E COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

Após um domínio de cerca de 100 anos como combustível dominante, a importância da biomassa decresceu muito devido ao uso de combustíveis fósseis, sendo hoje sobretudo utilizada em zonas rurais. Como foi visto nos pontos anteriores, os combustíveis fósseis assumem a maior parte da produção de energia mundial (Figura 1.8). Mas o facto das principais economias mundiais terem-se baseado nessas fontes fez com que atualmente

se deparam com dois principais problemas: essas fontes de energia serem finitas e insustentáveis.

Assim, sabe-se atualmente que o futuro energético irá passar pelo aproveitamento do carvão, biomassa e resíduos (sobretudo de origem agrícola e florestal) para substituir o petróleo e o gás natural, sendo apontado como um dos pilares para um desenvolvimento sustentável a nível ambiental, social e económico (Pereira *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2009). O facto de se apostar tanto atualmente na biomassa e no carvão para a produção de energia tem trazido os sistemas de gasificação de volta, depois do seu grande declínio devido à chegada do petróleo, tendo em conta a facilidade com que podem ser adaptados tanto para a conversão de biomassa como para o tratamento/aproveitamento de resíduos (Belgiorno *et al.*, 2003).

Tem sido muita a atividade em termos de I&D no que toca a gasificação para a produção de eletricidade, calor, etanol e hidrogénio (Pereira *et al.*, 2012) a partir de biomassa, carvão vegetal ou mineral e/ou resíduos (resíduos municipais, industriais agrícolas, florestais, produção animal, de construção e demolição, etc.).

Como foi referenciado nos pontos anteriores, o carvão é atualmente o combustível mais utilizado para a produção de eletricidade. De facto é de prever que países com economias fortes, como Estados Unidos da América e China, mas também economias emergentes como Índia ou alguns países de África irão utilizar o carvão como fonte principal de energia primária para a produção de eletricidade (Shaddix, 2012).

O aumento da eficiência da conversão termoelétrica do carvão tem sido alvo de vários estudos, sobretudo para identificar e corrigir os passos mais ineficientes do processo (Shaddix, 2012). Por exemplo, nos Estados Unidos da América, centrais termoelétricas mais antigas tem eficiências de conversão na ordem dos 34%, porque o aço utilizado apenas permitia que a temperatura do vapor de água atingisse 540 – 560 °C e a pressão o valor de 160 bar, mas com a degradação observada com o tempo a eficiência observada atualmente é de 30 – 32% (Shaddix, 2012). A média da eficiência de conversão das centrais térmicas americanas situa-se nos 33%, tendo uma idade média entre 20 e 55 anos (MIT, 2007). Centrais mais recentes, construídas para atingir temperaturas de 610 °C e pressões de 300 bar conseguem atingir eficiências na ordem dos 44% (Shaddix, 2012). A utilização de ligas de níquel na construção de novas centrais permitirá obter eficiências térmicas na ordem dos 50%.

Os sistemas de conversão energéticos baseados na gasificação, como o *Integrated Gasification Combined Cycle* (IGCC) ou o *Solide Oxide Fuel Cell* (SOFC), apresentam

igualmente boas capacidades para a conversão de combustíveis sólidos, com eficiências que podem ser de 42% até 60% na produção de gás de síntese, podendo ir até aos 90% caso seja adotado um sistema de captura de CO₂ (Shaddix, 2012).

1.4.1 COMBUSTÃO DIRETA E CICLO DE RANKINE

São vários os equipamentos de combustão existentes atualmente. Podemos distinguir motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbina a gás, os fornos, as caldeiras e as incineradoras (Coelho and Costa, 2007). As caldeiras e as incineradoras são aquelas mais usadas para a produção de energia elétrica. As primeiras são usadas para a aplicação do ciclo de *Rankine* e podem ser de quatro tipos: carvão pulverizado, grelha, leito fluidizado ou ciclone (Beér, 2007; Coelho and Costa, 2007). Os reatores de leito fluidizado mais comuns na indústria são os de tipo circulante (Beér, 2007). Os incineradores são equipamentos mais utilizados e.g. para a queima completa de resíduos com vista ao seu aproveitamento energético (Coelho and Costa, 2007). Existe em Portugal uma central termoelétrica de aproveitamento energético de resíduos florestais situada em Mortágua em funcionamento desde 1999 e que obteve, no ano de 2003, uma produção líquida de 38 GWh (Coelho and Costa, 2007).

O ciclo de *Rankine* é um dos processos mais importantes utilizados para a transformação em grande escala de energia térmica em eletricidade, tais como em centrais nucleares ou centrais térmicas a carvão (Tchanche *et al.*, 2011). Neste processo a conversão térmica do combustível em produtos dá origem à libertação de calor que é recuperado numa caldeira alimentada com um líquido e produção de vapor a elevada pressão. Os componentes principais deste ciclo são um condensador, uma bomba, um vaporizador, uma turbina e o fluido. Geralmente é utilizado água como líquido de evaporação, por ter excelentes características (baixa viscosidade, boa estabilidade térmica/química, calor latente e específico alto, não tóxico nem inflamável, barato e abundante), apesar de apresentar algumas desvantagens (e.g. erosão) (Tchanche *et al.*, 2011). Este ciclo pode ser melhorado pela sua combinação com o ciclo de *Brayton* (Beér, 2007), e em certos casos permite o uso direto de combustíveis gasosos ou vaporizados para converter parte da entalpia do combustível (Beér, 2004).

1.4.2 GASIFICAÇÃO

O processo de gasificação é definido por Basu como sendo o “grupo de processos que convertem combustíveis sólidos ou líquidos num combustível gasoso com ou sem contacto com um intermédio gasificador” (Basu, 2006). O gás produzido denomina-se gás de síntese (ou utilizando a terminologia inglesa, *syngas*) e é geralmente constituído por CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, H₂O e C_xH_yO_z (alcatrões ou *tars*) (Gómez-Barea and Leckner, 2010). A composição deste gás depende da composição da alimentação, do conteúdo em humidade, da temperatura de reação e da oxidação dos produtos da pirólise (Bridgwater, 2003). A conversão de combustíveis sólidos (carvão, biomassa, etc...) é conseguida mediante a utilização de um agente de gasificação (ar, vapor de água, CO₂, etc...) de maneira a obter o produto desejado. As reações de gasificação serão discutidas com maior pormenor nos pontos a seguir. Uma das centrais de gasificação com mais sucesso está instalada na aldeia de Güssing, na Áustria, produzindo cerca de 2,0 MW de energia elétrica e 4,5 MW de energia térmica (Pereira, E. G. *et al.*, 2012).

Existem atualmente várias tecnologias promissoras no que toca à conversão térmica de combustíveis sólidos, permitindo uma conversão mais eficiente e consequentemente uma menor emissão de gases de efeitos de estufa. A principal tecnologia identificada pela indústria da gasificação para atingir os objetivos referidos é a *Integrated Gasification Combined Cycle* (IGCC) (Namkung *et al.*, 2013). Tal como foi referido no ponto anterior, essas centrais permitem obter eficiências relativamente semelhantes às centrais termoelétricas convencionais com um menor gasto energético e uma menor emissão de gases de estufa. Nestas centrais o gás resultante da gasificação alimenta a combustão numa turbina a gás, e os gases resultantes (a cerca de 500 °C) são introduzidos numa caldeira para formação de vapor de água com vista a sua utilização num gerador a vapor (Basu, 2006). Na Figura 1.15 está ilustrado a disposição dos equipamentos utilizados numa central que faz uso da IGCC.

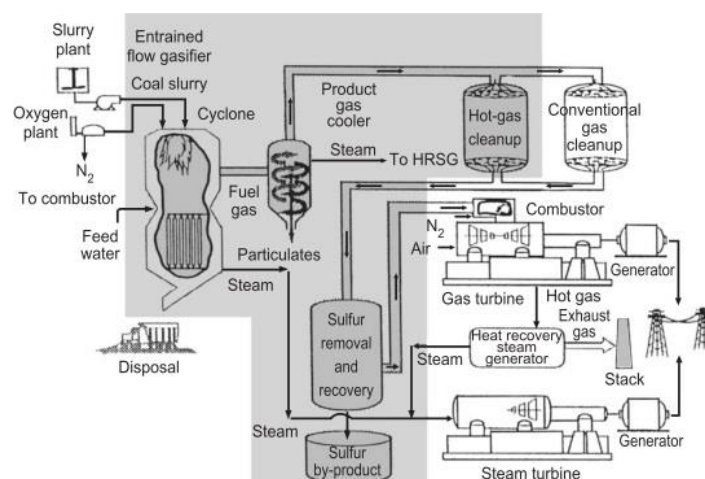


Figura 1.15 – IGCC com HRSG (*Heat Recovery Steam Generator*) (Fonte: Beér, 2004)

1.4.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Outro dispositivo promissor para a utilização do carvão/biomassa é o *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC). O facto de terem uma maior flexibilidade em relação ao combustível utilizado e às impurezas que possui, torna-o mais atrativo (sobretudo no que toca à gasificação de biomassa) do que outros tipos de células de combustível (*fuels cells*), tais como o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC) ou o *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC) (Aravind and Jong, de, 2012). Este processo desenrola-se com a introdução de um combustível (preferencialmente composto por H_2 , CO , CH_4) na câmara correspondente ao ânodo, onde é oxidado. O oxigénio é introduzido na câmara do cátodo onde é ionizado e transportado para a câmara do ânodo pelo eletrólito. Aí o combustível entra em contacto com o oxigénio dispersado sobre o eletrólito, para dar origem à reação eletroquímica, conduzindo os eletrões libertados para a produção de energia elétrica (Aravind and Jong, de, 2012). Na figura 1.16 está um diagrama explicativo.

A sua combinação com a gasificação de biomassa (ou até carvão) é interessante no sentido em que o gás de síntese produzido pode ser usado nessas *fuels cells*, ou até combinadas com turbinas a gás (um sistema gasificador – SOFC – turbina a gás), que poderá ter uma eficiência elétrica na ordem dos 50 – 60% (Aravind and Jong, de, 2012).

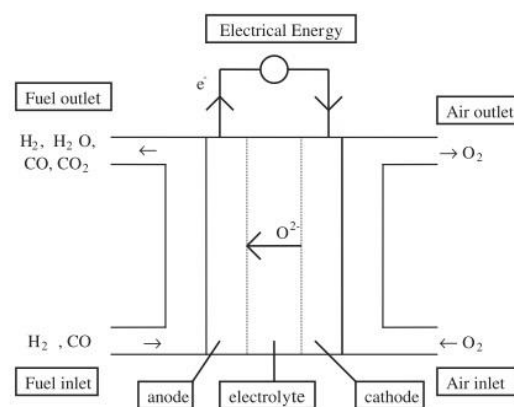


Figura 1.16 - Funcionamento de um SOFC (Fonte: Aravind and Jong, de, 2012)

1.5 REATORES DE GASIFICAÇÃO

Os gasificadores podem ser classificados consoante o método de transferência de calor, o agente de gasificação, a capacidade térmica ou o design técnico (Zuberbühler, Specht and Bandi, 2005). Os gasificadores podem trabalhar tanto com aquecimento direto (onde a energia necessária é fornecida pela oxidação parcial do combustível) ou aquecimento indireto (a energia necessária é fornecida através de uma fonte exterior, e.g. um forno). São propostas três técnicas principais para a realização da gasificação de biomassa: *entrained flow*, leito fluidizado e leito fixo (Teixeira *et al.*, 2012).

1.5.1 LEITO FIXO

Num gasificador de leito fixo, o agente de gasificação entra em contacto com um leito fixo de partículas de combustível. Os leitos fixos são mais indicados para reatores de pequena potência. Existem dois grandes tipos de leitos fixos (Figura 1.17): os reatores em contracorrente permitem uma excelente troca energética entre o agente de gasificação e o combustível, mas produz um teor elevado em alcatrões (Zuberbühler *et al.*, 2005; Basu, 2006).

Os reatores em co-corrente permitem igualmente uma boa troca energética no fundo do leito, obrigando o gás produzido a funcionar como um craqueador de alcatrões (Zuberbühler *et al.*, 2005). A qualidade do combustível de alimentação é crítica nesses reatores por terem uma flexibilidade fraca (Teixeira *et al.*, 2012).

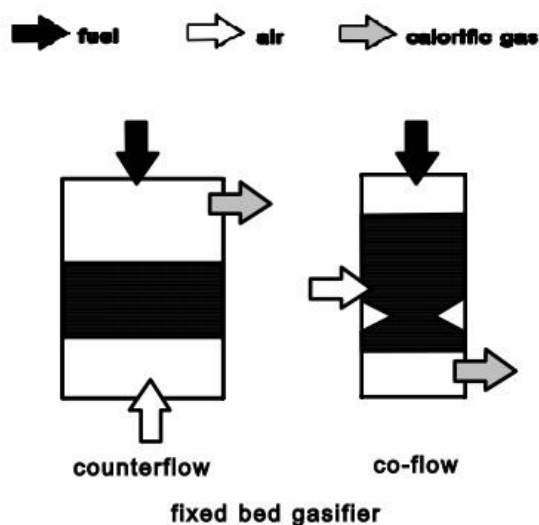


Figura 1.17 - Reatores de leito fixo (contracorrente a esquerda e concorrente a direita) (Fonte: adaptado de Zuberbühler *et al.*, 2005)

1.5.2 LEITO FLUIDIZADO

Num leito fluidizado, é utilizado um material inerte (e.g. sílica de areia) para obter condições homogêneas de trocas energéticas em todo o reator entre o agente de gasificação e o combustível. Para tal o agente de gasificação é introduzido a uma velocidade tal que permite que as partículas do leito entrem em movimento. Esse detalhe será abordado com maior detalhe no capítulo 2. Estes reatores são muito mais flexíveis em termos de combustíveis do que os reatores de leito fixo. Esses podem ser divididos em dois grandes grupos: reatores borbulhantes e reatores circulantes (Basu, 2006) (Figura 1.18). Os reatores borbulhantes não permitem atingir altas conversões de combustíveis sólidos, um problema que os reatores circulantes conseguem resolver por aumentar o tempo de residência dos sólidos. Ambos os reatores trabalham a temperaturas baixas (800 – 1000 °C), tornando-os pouco adequados para a conversão de carvão (Basu, 2006). É de esperar que num futuro próximo os reatores de leito fluidizado sejam os mais utilizados para a conversão de biomassa e/ou resíduos (Gómez-Barea and Leckner, 2010).

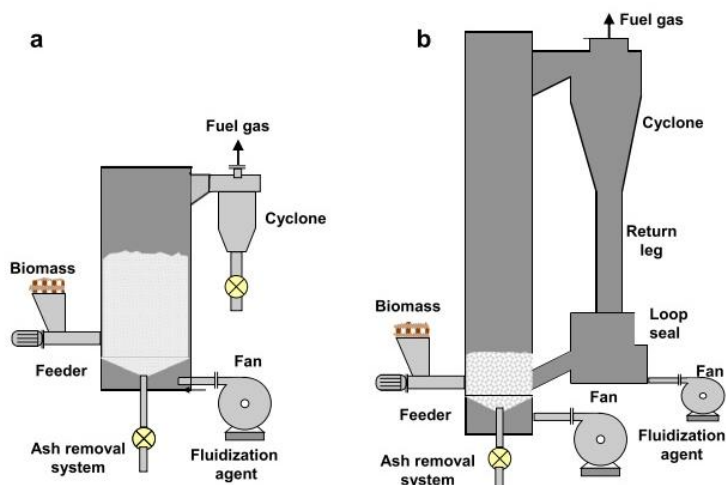


Figura 1.18 - Reatores de leito fluidizado (a: leito fluidizado borbulhante; b: leito fluidizado circulante) (Fonte: Gómez-Barea, A. and Leckner, 2010)

1.5.3 GASIFICADORES UTILIZADOS EM I&D

Apesar de ser uma tecnologia antiga, ainda hoje a tecnologia da gasificação precisa de ser otimizada com vista a resolver diferentes problemas que levam à perda de eficiência na conversão energética (Pereira, E. G. *et al.*, 2012). O reator mais utilizados na investigação de gasificação com CO₂ é o *Thermo Gravimetric Analyser* (TGA), tendo como o objetivo a análise cinética da reação (Mani, Mahinpey and Murugan, 2011; Irfan, Usman and Kusakabe, 2011). Os resultados obtidos nesses reatores diferem das condições reais em reatores comerciais, porque nesses últimos o combustível passa por um aquecimento mais rápido durante a desvolatilização (Mani *et al.*, 2011).

1.6 CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

1.6.1 COMBUSTÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

A combustão é o principal processo de conversão de combustíveis sólidos utilizado na atualidade, e deverá continuar a sê-lo nas próximas décadas (Coelho and Costa, 2007). Muito resumidamente este processo consiste na oxidação completa e total de um combustível por um oxidante (geralmente ar) com o fim de aproveitar a energia térmica libertada. Uma das suas desvantagens tem sido a emissão de poluentes (CO, CO₂, SO_x, NO_x, etc...) que contribuem fortemente para a degradação ambiental. Tem havido várias

pesquisas na ciência da combustão, com vista ao aumento da eficiência de conversão e à eliminação de produtos indesejados.

1.6.2 GASIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Tal como foi referido no ponto 1.4.2, o processo de gasificação é definido por Basu como sendo o “grupo de processos que convertem combustíveis sólidos ou líquidos num combustível gasoso com ou sem contacto com um intermédio gasificador” (Basu, 2006).

Assim, a gasificação do carvão ou biomassa é um processo que tem como objetivo a produção de um gás de síntese, constituído maioritariamente por H_2 e CO . A composição desse gás varia consoante as diferentes características do processo utilizado, tal como o tipo de reator, o agente de gasificação utilizado e a utilização de diferentes parâmetros de gasificação tais como a temperatura de reação, composição química do combustível utilizado ou a estequiometria de gasificação. Na Figura 1.19 está apresentada a composição típica de um gás de síntese utilizando ar como agente de gasificação num reator de leito fluidizado circulante.

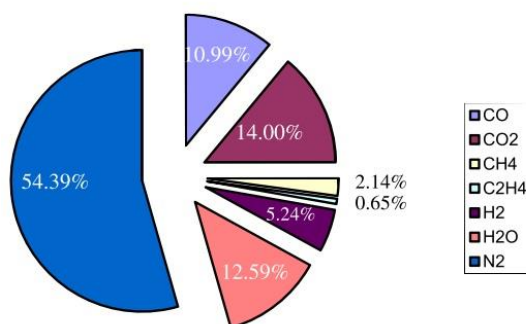


Figura 1.19 - Composição típica geral de um gás de síntese produzido num CFB utilizando ar como agente de gasificação (Fonte: Aravind and Jong, de, 2012)

Foram desenvolvidos vários estudos na gasificação de biomassa em leito fluidizado, a fim de conseguir produzir um gás de síntese de alta qualidade, e.g. com um LHV consideravelmente baixo ou com baixa quantidade de alcatrões (Alauddin *et al.*, 2010). Contudo ao alterar os diferentes parâmetros do reator (material e temperatura do leito, agente de gasificação, tamanho do material a gasificar, etc...) obtém-se um gás de síntese com diferentes propriedades. Não é possível fazer com que todos os parâmetros estejam nos níveis ótimos desejados, fazendo com que devem ser cuidadosamente

determinados para obter um gás de síntese com as propriedades desejadas (Alauddin *et al.*, 2010).

A gasificação de biomassa é geralmente conduzida a temperaturas situadas entre os 600 – 900°C ou até mais, em que se procede a oxidação parcial do combustível com um agente de gasificação, que pode ser H₂O (vapor de água), CO₂, O₂, ar ou uma mistura desses componentes (Richardson, Blin and Julbe, 2012). A gasificação com misturas de ar enriquecido em O₂ e CO₂ são vistas como das mais promissoras (Hanaoka, Sakanishi and Okumura, 2012).

O processo pode ser dividido em diferentes passos sequenciais: secagem, pirólise, combustão e redução (Basu, 2006). Bridgwater (2003) considerou apenas três passos: secagem para evaporar a humidade; pirólise para formar gás, alcatrões e um carbonizado residual sólido; gasificação ou oxidação parcial do carbonizado sólido, pirólise dos alcatrões e de gases. Na pirólise ocorre a formação de gases leves (H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄), de alcatrões e de carbonizado. Este processo é relativamente lento por volta dos 350 °C, mas muito rápido a temperaturas superiores a 700 °C (Basu, 2006).

Quer a secagem, quer a pirólise, quer a gasificação são processos endotérmicos. A combustão é um dos processos mais importantes para fornecer energia aos processos endotérmicos referidos em resultado da oxidação parcial do combustível pelo oxigénio alimentado. Na gasificação ocorre uma série de reações endotérmicas (reação de Boudouard; reação *Water-gas*; reação *Shift Conversion*; reação de metanação). A Figura 1.20 resume os processos que ocorrem num gasificador.

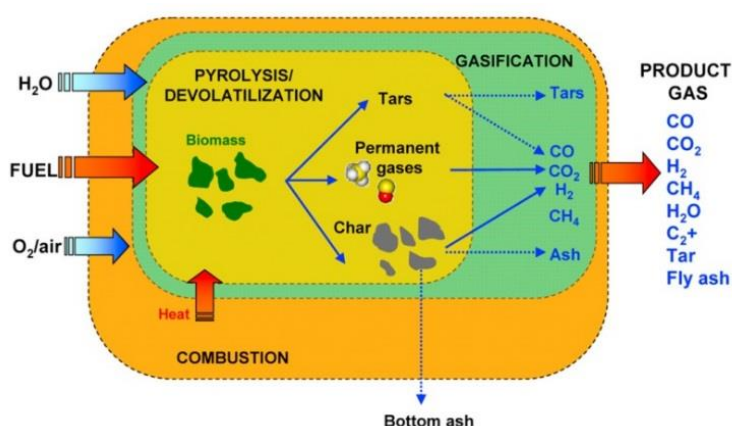


Figura 1.20 - Processos num gasificador de biomassa (Fonte: Gómez-Barea, A. and Leckner, 2010)

As reações que ocorrem num gasificador são sobretudo reações heterogéneas gás-sólido, onde ocorre o consumo do combustível sólido pela fase fluida (gás). No caso da gasificação de carvão ou biomassa, o processo pode ser descritas em três passos (steene, Van de *et al.*, 2011): adsorção do gás reagente pelos centros ativos presentes; reações C-gás (C-CO₂, C-H₂O, C-O₂); desassorção dos produtos gasosos (H₂, CO₂, CO). O mecanismo das reação heterogéneas será visto com maior detalhe no capítulo 2.

Dois dos agentes de gasificação utilizados na conversão de carvão e biomassa são o CO₂ e o H₂O. A utilização do CO₂ tem sobretudo o objetivo de promover a reação de *Boudouard* com vista à produção de CO, que é um componente chave na composição do gás de síntese. A gasificação utilizando vapor de água é mais rápida e mais preponderante na indústria do que com CO₂ (Mermoud *et al.*, 2006), permite a produção de um gás mais rico em H₂ e CO, ou seja com um poder calorífico maior, mas precisa de uma fonte de energia externa. Estas reações serão dadas mais em detalhe no capítulo 2.

1.7 FENOMENOLOGIA DAS REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO

A temperatura é um fator determinante na gasificação. De facto, à medida que a temperatura aumenta, a taxa de gasificação aumenta (steene, Van de *et al.*, 2011). A temperatura aumenta na zona do gasificador onde ocorre a combustão, enquanto diminui na zona da gasificação (Kumar and Ghoniem, 2013), devido ao facto de ser na zona de gasificação que ocorrem as reações endotérmicas. A temperatura ideal para a gasificação de biomassa em leito fluidizado situa-se entre os 800 e os 900°C, porque apesar do aumento da temperatura permitir uma maior conversão do carbonizado e dos alcatrões, irá igualmente provocar a sinterização de cinzas e do material do leito (Gómez-Barea, Ollero and Leckner, 2013).

A biomassa tem uma maior concentração de elementos voláteis do que o carvão mineral, fazendo com que, para uma mesma massa inicial, os carbonizados de biomassa terão uma massa menor do que os carbonizados de carvão (Xu, Q., Pang and Levi, 2011a). Ao observar a taxa de conversão de biomassa com H₂O em função do tempo, é possível verificar que essa se mantém constante durante o período inicial de aquecimento e baixando no fim do processo, enquanto a taxa de conversão de carvão mineral atinge um pico máximo no início do processo, baixando progressivamente até a conversão completa (Xu, Q. *et al.*, 2011a).

Numa mesma temperatura, a conversão é maior com partículas mais pequenas (Mani *et al.*, 2011). Tal acontecimento ocorre devido ao facto das partículas mais finas terem uma maior área superficial externa. O fator de eficiência η permite calcular a influência da resistência da difusão dos poros sobre a taxa de reação. Esse valor aproxima-se da unidade para partículas de tamanho inferior a 60 μm , enquanto em partículas maiores diminui em função da temperatura. Assim, em partículas mais pequenas a difusão em poros oferece pouca resistência, enquanto em partículas de tamanho superior as reações superficiais limitam a difusão nos poros (Mani *et al.*, 2011).

Em partículas de carbonizado de tamanho compreendido entre 30 e 150 μm , o tempo de conversão é independente do tamanho das partículas (Kumar and Ghoniem, 2013). Tal acontecimento deve-se ao facto das reações C-O₂ terem uma limitação por difusão, enquanto as reações C-CO₂ e C-H₂O serem limitadas cineticamente (Kumar and Ghoniem, 2013). Para partículas de maior tamanho é de esperar que o tempo de conversão aumente, pelo facto da limitação por difusão ser comparável à limitação cinética das reações. Esse acontecimento depende igualmente do combustível utilizado. De facto, ao utilizar um carvão com um teor de carbono elevado, e.g. lignite, as velocidades de reação são maiores e assim a limitação por difusão aparece em partículas de menor tamanho.

O posicionamento e a forma das partículas de combustível influenciam o processo de conversão. De facto, partículas circulares serão menos reativas do que partículas em flocos, mostrando diferenças significativas na transferência de massa e de calor (steene, Van de *et al.*, 2011). No caso de partículas de madeira, se forem colocadas de modo a que as fibras estejam no sentido da circulação do caudal de gás, irá observar-se uma maior reatividade (steene, Van de *et al.*, 2011).

A pressão tem apenas um papel preponderante na gasificação quando adota valores elevados. À mesma temperatura na gasificação com CO₂, um aumento de pressão até 4 bar não influencia significativamente o processo em si, mas para valores acima influencia negativamente por promover a reação de Boudouart e a reação *Water-gas* no sentido inverso (Renganathan *et al.*, 2012).

1.7.1 REATIVIDADE DO CARVÃO E DA BIOMASSA

A taxa de consumo de um carbonizado é função de vários fatores como a massa inicial de carbonizado, a superfície reativa inicial, o diâmetro inicial da partícula, a área

superficial externa, conversão instantânea do carbonizado, pressão, temperatura do gás e temperatura instantânea da partícula (Kumar and Ghoniem, 2013). Outros parâmetros como a porosidade e o conteúdo em matéria mineral têm igualmente o seu efeito (Gómez-Barea and Leckner, 2010).

Na gasificação com uma mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, o aumento de H_2O para um dado valor da relação CO_2/C resulta numa diminuição da formação de CO e no aumento da formação de H_2 devido ao facto de o vapor de água reagir com o carbono (reação *Water-gas*) e com o CO formado pela reação de Boudouart (*Water-gas shift*) (Renganathan *et al.*, 2012).

Hanaoka *et al.* (2012) mostraram que carbonizados derivados a baixa pressão (0,02 kPa) tinham uma estrutura mais amorfa, uma maior área BET superficial e volumes de poros menores que 20 nm quando comparados com carbonizados formados a uma pressão mais alta (1,0 MPa).

A utilização de catalisadores permite melhorar significativamente a reatividade dos carbonizados. Visto que as altas temperaturas podem provocar a sinterização das cinzas no reator, o uso de catalisadores permite melhorar a conversão com temperaturas mais baixas. São igualmente utilizados para a purificação de gás de síntese e craqueamento de alcatrões. Os reatores de leito fluidizado são a tecnologia mais adequada para a integração de catalisadores, funcionando como aditivos no leito (Richardson *et al.*, 2012). Metais de grupo VIII assim como metais alcalinos e alcalino-terrosos são os mais utilizados e considerados os mais eficientes (Irfan *et al.*, 2011). A catálise de reações de gasificação ainda é alvo de muita investigação. Os catalisadores mais utilizados são os de dolomite calcinados, ferro e níquel (níquel-olivina e níquel-alumínio) (Richardson *et al.*, 2012). Os metais alcalinos presentes na biomassa têm igualmente influência na decomposição térmica de biomassa, sendo os mais importantes potássio e sódio que reduzem o tempo da pirólise (Saddawi, Jones and Williams, 2012). A utilização de cinzas de biomassa também pode melhorar cataliticamente a gasificação da mesma biomassa, devido à presença dos metais (Nanou *et al.*, 2013).

1.7.1.1 FORMAÇÃO DE ALCATRÕES

Os alcatrões são produtos indesejados formados em processos de gasificação e representam um número grande de hidrocarbonetos geralmente mais pesados do que o benzeno, cujas propriedades variam consideravelmente entre eles (Gómez-Barea and

Leckner, 2010). Na verdade ainda hoje em dia não existe uma definição geral aceita globalmente sobre a definição exata de alcatrões, pela sua composição variar consideravelmente em função das condições de operação. Uma definição mais abrangente é dada por Milne and Evans (1998): “os orgânicos formados sob regimes térmicos ou de oxidação-parcial de qualquer elemento orgânico, geralmente assumidos como aromáticos”.

Ao contrário dos alcatrões formados na gasificação de biomassa, os alcatrões de carvão ainda têm uso como combustíveis (Milne and Evans, 1998). Na gasificação a alta temperatura são formados hidrocarbonetos polinucleares (*Polynuclear Aromatic Hydrocarbon – PAH*) que são precursores conhecidos na formação de fuligem (Milne and Evans, 1998). Podem ser divididos em quatro grupos: produtos primários (derivados da celulose), produtos secundários (*pholenics* e *olefins*), produtos *alkyl* terciários (derivados metil de aromáticos) e produtos terciários condensados (PAH's) (Milne and Evans, 1998).

O tratamento e/ou eliminação dos alcatrões é uma tarefa difícil, existindo atualmente várias técnicas para tal. Por uma parte existe a remoção física de alcatrões, sendo utilizado maioritariamente lavadores húmidos (Milne and Evans, 1998). O problema dessa técnica é que origina um resíduo de difícil eliminação e que necessita de tratamento prévio antes da sua deposição em aterro, fazendo que em termos ambientais não seja uma solução adequada. Assim tem sido estudado cada vez mais o tratamento químico de alcatrões, por ação do craqueamento térmico, reforma com vapor e oxidação parcial (Gómez-Barea and Leckner, 2010). A utilização de catalisadores, tais como calcário, dolomite, olivina e catalisadores de níquel, no leito de reatores fluidizados tem tido ótimos resultados na reforma e craqueamento de alcatrões. A utilização de carbonizados como catalisador promove igualmente o craqueamento de alcatrões a baixas temperaturas de maneira eficaz (Sun *et al.*, 2011).

1.7.1.2 FORMAÇÃO E EMISSÃO DE FULIGEM

O processo de formação de fuligem é altamente complexo e é ainda hoje alvo de muita investigação (Coelho and Costa, 2007). Contudo, recebeu mais atenção em situações de combustão do que em situações de gasificação. A fuligem é, geralmente, agregados de partículas individuais pseudo-esféricas cujo diâmetro se situa geralmente entre 10 e 40 nm, podendo atingir 500 nm em sistemas de pirólise (Figura 1.21) (Lahaye, 1990).

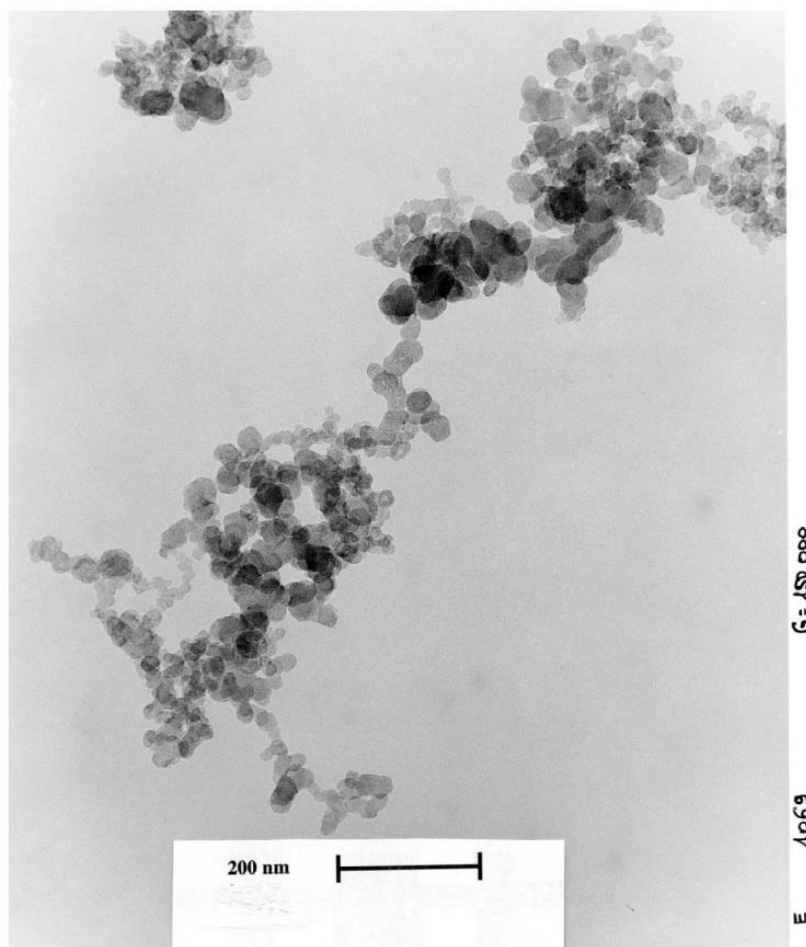


Figura 1.21 - Agregados de fuligem de motor a gasóleo (Fonte: Stanmore, Brilhac and Gilot, 2001)

A formação de fuligem pode ser um fenómeno indesejado, e.g. em motores de combustão interna a gasóleo, onde essa pode representar problemas no mecanismo do processo. É igualmente indesejado devido aos problemas ambientais que apresenta. Contudo, em certas situações pode igualmente ser um produto desejado, quer para aplicação na produção de produtos (e.g. produção de tinteiros ou incorporação em pneus), quer para atuar como um agente radiante promotor de transferência de calor em chamas grandes (Stanmore *et al.*, 2001).

Aceita-se atualmente que os principais precursores na formação de fuligem são os PAH's (Lahaye, 1990; Karataş and Gülder, 2012; Mansurov, 2005). Os PAH's são produtos de uma pirólise primária, podendo originar fuligem numa pirólise secundária (Neves, D. *et al.*, 2011). Ainda não é claro como se efetua a passagem dos PAH's para as partículas de fuligem propriamente ditas. O facto de os PAH's serem aceites como “ponte” entre o combustível e a fuligem é devido a semelhanças nas suas composições ao nível atómico

(Karataş and Gülder, 2012). Assim as incertezas recaem sobretudo: na identificação dos precursores gasosos; a cinética de reação de formação do precursor; a etapa do processo onde os precursores formam efetivamente fuligem propriamente dita e onde a fuligem adquire a sua forma (Karataş and Gülder, 2012). A formação da fuligem, assim como a influência de diferentes parâmetros, serão abordados com maior pormenor no ponto 2.4.

1.7.1.3 FOULING A PARTIR DE CARBONIZADOS

O processo de *fouling* é a designação do fenómeno de deposição de “coque” e de materiais inorgânicos que bloqueiam os centros ativos de catalisadores e/ou obstruem a entrada dos poros de sólidos reativos no âmbito de reações heterogéneas (Figueiredo and Ribeiro, 2007). Pode igualmente ser consequência dos produtos das reações que ocorrem na superfície da partícula que fiquem “colados” na mesma superfície (Carberry, 1976). Os materiais que podem originar o processo de *fouling* são os alcatrões, a fuligem (*soot*) (Figueiredo and Ribeiro, 2007) e as cinzas, embora seja geralmente iniciado por vapores condensados ricos em metais alcalino e alcalino-terrosos (Namkung *et al.*, 2013). Apesar de muito estudada na desativação de catalisadores, esse tema ainda não encontrou muito interesse na gasificação de carbonizados, fazendo com que até a data exista pouca informação sobre o assunto.

O *fouling* de carbonizados em processos de gasificação pode ser explicada pela deposição de vapores condensados, ricos em partículas pequenas de Na, K, Ca e Mg, que formam uma fina camada onde mais partículas se irão agregar por impacto (Xu, L.-H. *et al.*, 2009). Assim, as primeiras camadas podem fornecer material fundido que irá fazer com que partículas maiores sejam fundidas. Conformemente, partículas pequenas estão ligadas na superfície, fornecendo sítios onde mais partículas se podem ligar (Xu, L.-H. *et al.*, 2009). Devido ao efeito isolante da primeira camada formada à superfície, as camadas exteriores formam-se em temperaturas mais altas. Essas temperaturas maiores provocam a fusão de partículas em fase líquida, fazendo com que a primeira camada se torne num eficiente coletor de cinzas (Xu, L.-H. *et al.*, 2009). Por exemplo, o potássio pode formar silicatos de baixo ponto de fusão fornecendo assim uma camada inicial superficial onde as cinzas se podem agregar (Xu, L.-H. *et al.*, 2009). A contribuição de metais alcalinos, sobretudo sódio (Na₂O) e potássio (K₂O), no *fouling* é proporcional à sua abundância na cinza do carvão (Namkung *et al.*, 2013). O Ca, Mg e Fe contribuem para o crescimento da camada do *fouling* (Namkung *et al.*, 2013).

1.8 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Os objetivos que foram definidos para a realização deste trabalho são o estudo das reações do carbonizado com agentes de gasificação, nomeadamente CO_2 , analisando o papel de diferentes fatores na velocidade de reação química em leito fluidizado.

Os diferentes fatores objeto de estudo incluem o efeito da temperatura, da concentração de reagentes e do tempo de reação, tendo em vista obter informação cinética sobre a reação de Boudouard.

Foi igualmente alvo deste trabalho o estudo quantitativo da emissão de fuligem na reação heterogénea de carbonizado com CO_2 num reator de leito fluidizado em função de diferentes fatores, sendo eles a concentração de reagente e a temperatura.

2 MODELAÇÃO DE REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

As reações de gasificação de sólidos carbonáceos envolvem a reação entre um sólido e um gás, pelo que são designadas por reações heterogéneas (Carberry, 1976). As reações heterogéneas podem ser divididas em diferentes grupos. Assim, podemos ter reações heterogéneas catalíticas, onde é utilizado um catalisador que altera a velocidade da reação e é regenerado no fim da mesma, e não catalíticas onde um reagente sólido é consumido numa determinada extensão determinada pela velocidades das reações e limitações termodinâmicas (Carberry, 1976).

As reações que são objeto de estudo neste trabalho envolvem a reação entre carbonizados (sólido) e CO₂ (gás), ou seja a reação de Boudouard.

O sólido carbonáceo (carbonizado) deriva de biomassa do tipo lenhoso e apresenta-se como um sólido poroso. Nestas circunstâncias, a reação heterogénea ocorre numa sequência de processos enumerada por Figueiredo and Ribeiro (2007) (Figura 2.1), nomeadamente:

1. Transporte dos reagentes da fase fluída até à superfície da partícula do carbonizado (difusão externa);
2. Transporte dos reagentes no interior dos poros da partícula do carbonizado (difusão interna);
3. Adsorção do reagente em centros ativos;
4. Reação química envolvendo espécies adsorvidas (reação à superfície);
5. Dessorção de produtos adsorvidos;
6. Transporte dos produtos através dos poros até à superfície externa da partícula do carbonizado;
7. Transporte dos produtos da superfície externa da partícula do carbonizado para a fase fluida.

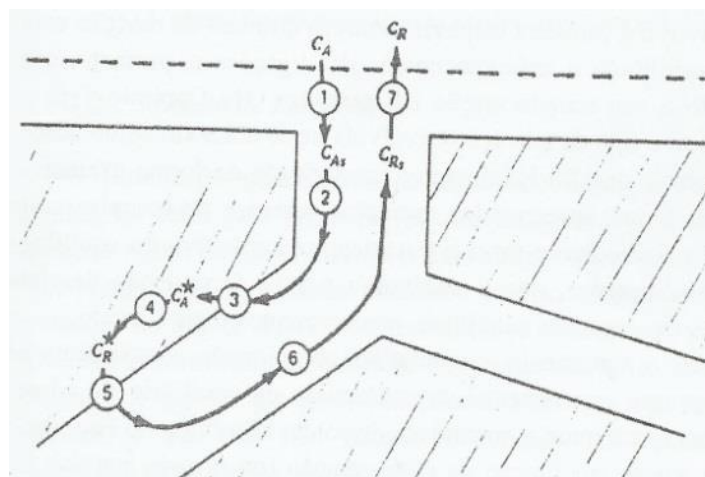


Figura 2.1 – Mecanismo da reação heterogênea (Fonte: Figueiredo and Ribeiro, 2007)

Este mecanismo resume os passos de uma reação heterogênea gás-sólido, podendo existir simplificações, e.g. na presença de sólidos não porosos onde não é necessário considerar as etapas de transporte no interior das partículas. As etapas 1, 2, 6 e 7 são de natureza física, podendo ser tratadas com conhecimentos de transferência de massa. As etapas 3, 4 e 5 são de natureza química, exigindo mais estudo e realização de simplificações para efeito de análise.

A taxa de reação num sistema heterogêneo irá depender do contacto que ocorre entre a fase gasosa e fase sólida (ou fases), assim como de fatores que controlam reações homogêneas (temperatura, concentração, pressão) (Carberry, 1976).

Existe uma distinção entre gradientes interfase e gradientes intrafase. O primeiro pode existir entre diferentes fases, i.e. na região entre duas fases distintas tais como gradientes de pressão ou temperatura, enquanto o segundo é confinado ao local onde ocorre a reação. De igual modo, existe uma distinção entre transporte interfase, que é o processo difusivo-convectivo que faz a ligação entre os reagentes e a reação (ocorre em série com a reação), e transporte intrafase (que ocorre em simultâneo com a reação) (Carberry, 1976).

No caso do consumo de carbonizados pela passagem de um gás, existe uma condição de transição onde um reagente (nesse caso, o carbonizado) é consumido e não é repostado, tornando assim a análise cinética muito mais complexa.

A modelização de reações heterogêneas é mais complexa do que a modelização de reações homogêneas devido a dois fatores: a forma da equação que descreve a reação química e os padrões de contacto num sistema bifásico (Levenspiel, 1999). De facto, por

estar presente mais do que uma fase, o movimento de material de uma fase para outra tem que ser considerada, fazendo com que seja necessário incorporar os termos da transferência de massa aos termos habituais das equações cinéticas (geralmente concentração ou temperatura) (Levenspiel, 1999). Esses termos diferem entre diferentes tipos de sistemas heterogéneos, fazendo com que não haja uma equação de carácter mais geral. Por outro lado, pelo facto de existir diferentes formas de duas fases entrarem em contacto, isto faz com que a forma de equação seja única para cada caso. Existe 5 modelos de escoamento ideais que permite modelizar reatores heterogéneos, sendo a exceção os reatores de leito fluidizado, onde modelos especiais têm de ser desenvolvidos (Levenspiel, 1999).

2.2 A MODELAÇÃO DE REAÇÕES HETEROGÉNEAS EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

2.2.1 MODELO DE REAÇÃO QUÍMICA HETEROGÉNEA

Tal como foi referido no ponto anterior, na modelização de reações químicas heterogéneas é necessário prever a transferência de massa entre diferentes fases, e até dentro de cada fase. Assim, é necessário ter em conta as trocas mássicas e as reações químicas que acontecem em diferentes escalas. Por exemplo, a concentração de reagente nos poros da partícula (área interna) poderá ser menor do que na superfície (área externa) da partícula, sendo que essa própria poderá ser menor do que a concentração na envolvente da partícula; e finalmente a concentração envolvente pode ser apenas uma fração da concentração de reagentes em todo o reator (Figura 2.2).

A modelização de uma reação que ocorre na superfície de uma partícula pode ser descrita apenas em termos da reação global num reator, mas é inegável a sua influência sobre o processo, fazendo com que em muitos casos tenha que ser modelizada de uma forma mais detalhada. Devido às fortes interações que existem entre diferentes escalas, é difícil estudar os fenómenos de uma dada escala sem o auxílio das escalas antecedentes.

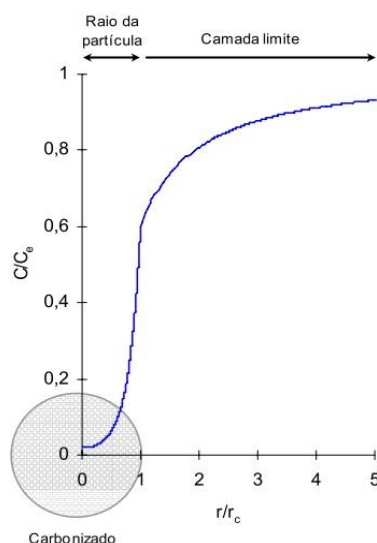


Figura 2.2 - Perfil da concentração de um reagente numa partícula (Fonte: Neves, D. dos S. F. das, 2007)

Um modelo que descreve o progresso de uma reação química vem sempre associado com a sua representação matemática, a equação da taxa de conversão (Levenspiel, 1999). Para a reação heterogénea não catalítica de partículas com um fluido circundante, dois modelos encontram-se destacados: o *progressive-conversion model* e o *shrinking unreacted-core model*. No primeiro, o reagente entra e reage através da partícula, fazendo com que o reagente sólido seja convertido continuamente através da partícula (Figura 2.3). No segundo, a reação ocorre primeiro na superfície exterior da partícula, fazendo com que a zona de reação se mova para o interior da partícula, deixando para trás uma camada de cinza relativamente inerte (Figura 2.4) (Levenspiel, 1999).

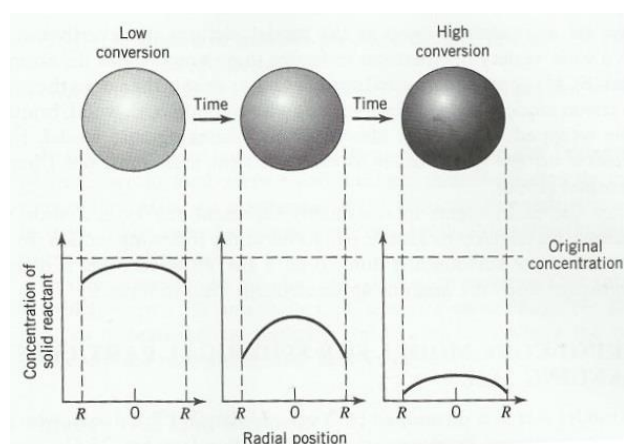


Figura 2.3 – Funcionamento do *progressive-conversion model* ao longo do tempo (Fonte: Levenspiel, 1999)

Foi comprovado ao longo do tempo que o *shrinking unreacted-core model* é o modelo mais adequado para descrever a reação heterogênea de uma partícula sólida com um gás.

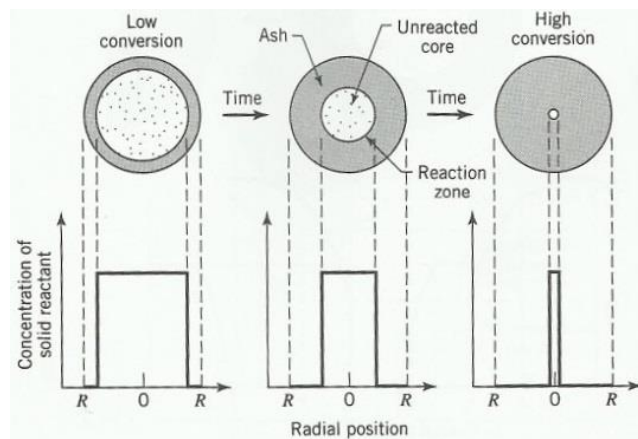


Figura 2.4 – Funcionamento do *shrinking unreacted-core model* (Fonte: Levenspiel, 1999)

No caso específico da modelização da reação de carbonizados com CO₂ foram utilizados maioritariamente três modelos na literatura: o *shrinking core model*, que possui um fator estrutural que depende apenas das propriedades iniciais do carbonizado (área superficial e porosidade); o *grain model* (GM) desenvolvido por Szekely & Evans (1971) e Sohn & Szekely (1972) que assume que um carbonizado é constituído por um agregado de partículas finas esféricas de tamanho uniforme e que a reação química entre o gás e cada uma delas segue o *shrinking unreacted-core model*; e o *random pore model* (RPM) que contabiliza as variações da área superficial durante a reação, sendo um modelo bastante eficaz mas de difícil resolução que necessita simplificações e aproximações nos resultados finais (Irfan *et al.*, 2011). Tem sido igualmente utilizado o *quantise method* (QM) quando é necessário considerar ambos os efeitos de difusão e cinéticos (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006).

2.2.2 MODELO DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Ao fazer passar um gás por um leito fixo de partículas finas, e aumentando a velocidade do caudal gasoso, irá observar-se a fluidização do leito, sendo que acima de uma dada velocidade (ou caudal) irá observar-se o borbulhamento à superfície do leito. O modelo mais aceite no que toca a modelização do fluxo hidrodinâmico em leito fluidizado é o modelo de duas fases, assumindo que o leito fluidizado borbulhante resulta em duas

zonas distintas mas com transferência de massa entre si: a fase de bolha e a fase de emulsão. O modelo mais utilizado neste contexto é o modelo de Davidson & Harrison (1963) *apud* Levenspiel (1999), onde a interação entre as duas fases é expressa em termos da difusão e do fluxo de mistura (Froment and Bischoff, 1990).

Kato & Wen (1969) *apud* Matos (1995) desenvolveram uma extensão designada *Bubble Assemblage Model* a partir do modelo de Davidson & Harrison. Matos (1995) desenvolveu igualmente um modelo de leito fluidizado borbulhante a partir do modelo de Davidson & Harrison. Outro modelo referenciado na literatura é o modelo de três fases de Kunii-Levenspiel (Froment and Bischoff, 1990; Carberry, 1976), igualmente utilizado para a modelização de leitos fluidizados borbulhantes. Esse modelo é mais utilizado para leitos operados acima da velocidade mínima de fluidização, que é a prática mais corrente na indústria (Froment and Bischoff, 1990), e considera além da fase de bolha e de emulsão uma terceira fase, a fase de nuvem (Carberry, 1976). A partir deste último modelo, Grace (1986) desenvolveu um modelo de duas fases que é considerado uma simplificação do modelo de três fases de Kunii-Levenspiel.

Por não ser possível medir experimentalmente a velocidade das reações químicas ao nível da superfície das partículas, é necessário um modelo teórico que o possa fazer baseado na medida da velocidade global de reação ao nível da entrada e da saída de um reator. No presente caso foram desenvolvidos um conjunto de observações da velocidade de reação a partir do ensaio de um reator de leito fluidizado borbulhante utilizando quatro escalas de modelização do ensaio desenvolvidas por Matos (1995), que foram também consideradas neste trabalho para a realização do modelo teórico:

- Escala I: é a escala restringida pela superfície externa da partícula. Nesta escala estão incluídos os fenómenos de difusão dos reagentes e dos produtos gasosos nos poros do carbonizado, assim como a reação química heterogénea superficial que acontece nas superfícies internas e externas do mesmo.
- Escala II: é a escala restringida interiormente pela superfície externa da partícula e exteriormente pela camada limite gasosa. É a escala onde se situa a transferência de massa na camada limite da partícula.
- Escala III: é a escala restringida pela secção do escoamento a uma dada altura do leito. É nessa escala que se inclui o modelo de escoamento do leito fluidizado, i.e. a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão.

- Escala IV: esta escala envolve a totalidade do leito fluidizado em si. É a única escala onde é possível a realização de medições experimentais, e.g. a conversão química ou a medição da concentração dos produtos da reação global, quer na base do leito quer a sua superfície.

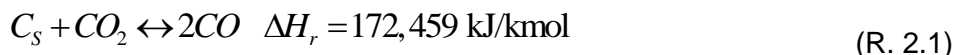
2.3 REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO

2.3.1 MECANISMOS DE REAÇÃO

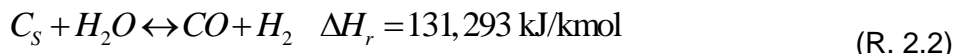
Neste trabalho, a reação heterogênea de gasificação de carbonizados de biomassa com CO₂ foi estudada tendo em atenção o balanço mássico ao carbono e ao oxigénio mas também a velocidade.

São quatro as principais reações globais de gasificação (Basu, 2006; Renganathan *et al.*, 2012) sendo elas as seguintes:

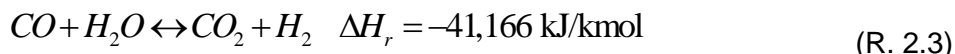
A reação de Boudouart



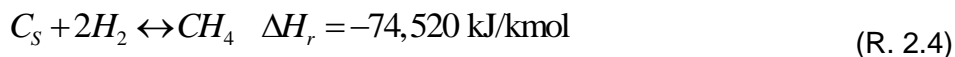
A reação *water-gas*



A reação *water-gas shift* (ou *shift conversion*)



A reação de formação de metano



Neste trabalho as reações R. 2.1 e R. 2.2 serão vistas com maior detalhe nos pontos 2.3.5 e 2.3.6, respetivamente. Ambas as reações são endotérmicas, e por isso fáceis de controlar (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006).

Os estudos de gasificação têm sido realizados maioritariamente com CO₂ e/ou H₂O como agentes oxidantes (Irfan *et al.*, 2011).

Têm sido propostos dois tipos de modelos para descrever o mecanismo de gasificação na presença conjunta de H_2O e CO_2 (Everson *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2013). O primeiro tipo considera que as reações $C-CO_2$ e $C-H_2O$ ocorrem em sítios ativos diferentes, sem partilhar sítios ativos nem interagindo uma com a outra, enquanto o segundo tipo assume que todos os sítios ativos são partilhados e comuns a ambas as reações (Umemoto, Kajitani and Hara, 2013). Uma das principais diferenças entre os dois modelos é a pressão parcial dos agentes de gasificação, visto que é conhecido afetar o grau de saturação superficial (Umemoto *et al.*, 2013). Umemoto *et al.* (2013) propôs um modelo alternativo, onde as reações $C-CO_2$ e $C-H_2O$ partilham sítios ativos parcialmente.

2.3.2 VELOCIDADE DE REAÇÃO QUÍMICA HETEROGÊNEA

Para realizar a modelação de um processo de gasificação, a taxa de reação intrínseca é necessária. Rossberg & Wicke (1956) *apud* Klose and Wolki (2005) mostraram as três zonas que representam a mudança da taxa de reação de um carbono poroso com a temperatura (Figura 2.5). A zona I é controlada quimicamente e é relativa ao interior da partícula, enquanto as zonas II e III relativas ao transporte nos poros e ao transporte através da camada limite, respetivamente, são controladas difusionalmente e são relativas à parte exterior da partícula (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006). Esse diagrama é aplicado independentemente do agente gasificador ser CO_2 ou H_2O .

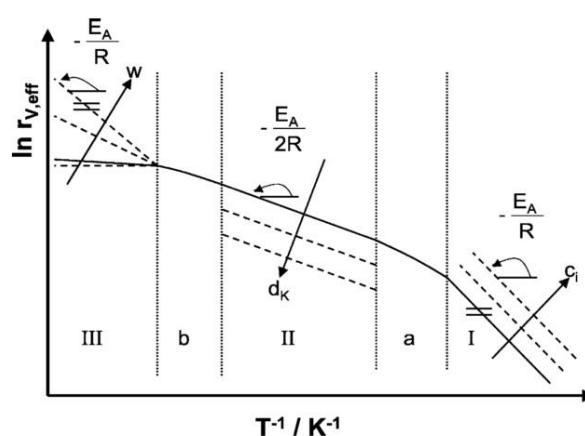


Figura 2.5 - As três zonas representativas da mudança da taxa de reação (Fonte: Klose and Wolki, 2005)

Segundo Klose and Wolki (2005), visto que a área superficial é geralmente aceite como o local onde ocorre a reação química, a taxa de reação deveria ser proporcional a essa. São conhecidas três áreas superficiais na literatura: a área superficial total (*total surface*

area – TSA), a área superficial ativa (*active surface area* – ASA) e a área superficial reativa (*reactive surface area* – RSA). O uso de uma área superficial apropriada deverá resultar numa equação da taxa de reação relacionada com a área superficial, que é independente do grau de conversão, além de que a taxa de reação deverá ser proporcional à área superficial relevante (Klose and Wolki, 2005). Contudo, na literatura a taxa de reação é geralmente relacionada com a massa instantânea de reagente sólido.

2.3.3 CINÉTICA DE ORDEM SIMPLES

Uma das representações da velocidade de reação mais utilizadas na literatura é a equação de Arrhenius. Sendo muito aplicada quando as reações se desenrolam a pressões baixas de reagente, a velocidade de gasificação de carbonizado C é dada por

$$(-r_A) = k_0 e^{-E_a/RT} C_{As}^n \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde A=CO₂ ou H₂O, k₀ é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases perfeitos, C_{As} a concentração do gás reativo A à superfície das partículas de carbonizado e n um parâmetro empírico relativo à ordem de reação (Blasi, Di, 2009).

Uma dificuldade permanente associada à representação cinética resulta dos múltiplos referenciais para representar a velocidade de reação heterogénea.

A velocidade de gasificação aumenta com a temperatura (steene, Van de *et al.*, 2011; Mani *et al.*, 2011). Na gasificação com CO₂, o aumento de temperatura favorece as reações de produção (*Primary water gas* e *methane reforming*) e consumo de H₂ (*reverse water gas shift*), fazendo com que o efeito final seja um aumento da concentração de H₂ a baixas temperaturas seguida de uma diminuição gradual a alta temperatura (Renganathan *et al.*, 2012). De um modo análogo, a razão molar CO₂/C necessária para obter uma conversão completa diminui com o aumento da temperatura em misturas de H₂O/CO₂, devido a influência positiva da temperatura nas reações endotérmicas envolvendo tanto CO₂ como o H₂O (Renganathan *et al.*, 2012). A uma dada temperatura, a energia necessária diminui com o aumento da concentração de vapor de água pelo facto das reações envolvendo H₂O serem menos endotérmicas do que as que envolvem CO₂ (Renganathan *et al.*, 2012).

A gasificação de carvão com H₂O é mais rápida do que a gasificação com CO₂. De facto, para as mesmas frações molares, a taxa de gasificação com H₂O é quatro vezes mais

rápida do que com o CO_2 ao utilizar carvão de Newlands à temperatura de 1300°C e $0,5\text{ MPa}$ (Figura 2.6) (Irfan *et al.*, 2011). steene, Van de *et al.* (2011) apresenta resultados em que a gasificação de carvão de madeira é 3 vezes mais rápida quando realizada com H_2O do que com CO_2 , para a mesma pressão parcial dos gases.

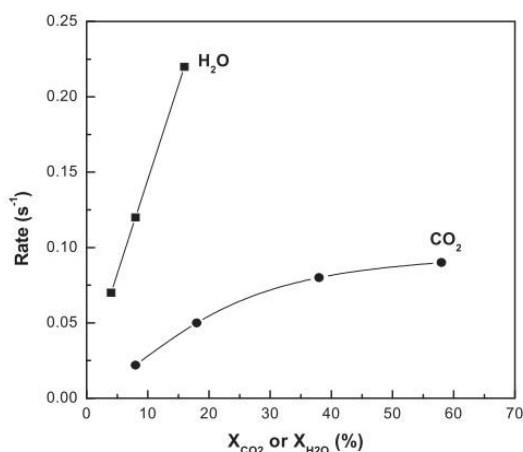


Figura 2.6 - Taxa de gasificação de carvão betuminoso de Newlands (@ 1300°C , $0,5\text{ MPa}$) (Fonte: Irfan *et al.*, 2011)

A gasificação de carvão, tanto com CO_2 como com H_2O , é considerada uma reação de primeira ordem quando realizada abaixo da pressão atmosférica, enquanto tende para zero para pressões acima da atmosférica (Molina and Mondrago, 1998). Verifica-se que não existe consenso na literatura sobre a magnitude da ordem da reação de gasificação de carvão, sendo dependente da pressão parcial dos gases, admitindo-se que a ordem de reação possa variar entre 0,2 e 0,8 (Irfan *et al.*, 2011). Outro aspeto a considerar é a inibição provocada pela presença de H_2 e CO . Alguns estudos mostram um efeito retardativo quando CO e H_2 são produzidos (Molina and Mondrago, 1998), e.g. a taxa de gasificação baixa quase 42% quando a concentração de H_2 é a mesma que a concentração de H_2O (Molina and Mondrago, 1998).

2.3.4 EQUAÇÃO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

A equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é usada com bastante frequência na literatura para a realização de modelos cinéticos, devido ao facto de se basear em modelos mecanísticos hipotéticos simples. Essa aplicação é evidente na literatura sobre gasificação, por ser igualmente esse modelo o utilizado com mais frequência. As hipóteses desse modelo são (Figueiredo and Ribeiro, 2007):

1. As espécies químicas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, i.e. não têm mobilidade;
2. Cada centro ativo da superfície só pode acomodar uma espécie adsorvida;
3. A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou não de espécies adsorvidas, o que equivale a considerar que o calor da reação é independente da quantidade adsorvida (esta hipótese não é, em geral, uma boa aproximação).

A cinética de L-H foi largamente utilizada para exprimir a influência da pressão em reações de adsorção e dessorção em reações de gasificação (Chen *et al.*, 2013; Klose and Wolki, 2005)

A sua aplicabilidade nos diferentes casos específicos (CO₂, H₂O, misturas CO₂-H₂O) será vista em maior pormenor nos pontos seguintes.

A expressão geral para aplicação em reações de gasificação de carbono com CO₂ e/ou H₂O pode deduzir-se tendo em conta o conjunto dos mecanismos considerados para a reação global. No caso de adsorção-reação-dessorção a expressão geral da velocidade de reação é dada por (Klose and Wolki, 2005)

$$(-r_C) = \frac{k_a P_A}{1 + k_b P_A + k_c P_B} \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde A=CO₂, B=CO ou A=H₂O, B=H₂. Contudo, a pressões baixas, a equação de L-H pode ser reduzida a uma equação de Arrhenius de ordem n (ver ponto 2.3.3).

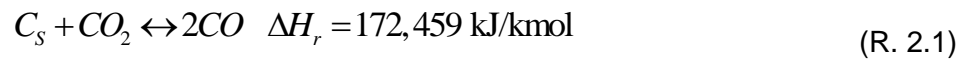
No entanto, quando comparada com a equação de ordem n, a expressão de L-H apresenta três aspetos relevantes (no caso do CO₂): a reatividade intrínseca é uma função não linear da pressão parcial do CO₂ e não utiliza uma pressão de ordem n incerta; tem um mecanismo básico devido a consideração da adsorção-dessorção ser uma reação de dois passos; e inclui o efeito de inibição do gás resultante (CO), que pode ser significativo com pressões parciais de CO altas (Irfan *et al.*, 2011). Em contrapartida, o principal problema da equação de L-H consiste na avaliação de um número largo de parâmetros de adsorção e parâmetros cinéticos quando múltiplos gases estão presentes (Irfan *et al.*, 2011).

Existe outra metodologia de aplicação mais generalizada, a metodologia de Hougen e Watson, que permite deduzir leis de velocidade onde as isotérmicas de equilíbrio de L-H

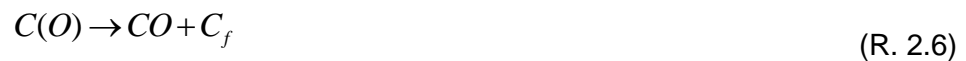
não podem ser aplicadas (Figueiredo and Ribeiro, 2007). Porém esta metodologia não será abordada neste trabalho.

2.3.5 REAÇÃO DE GASIFICAÇÃO COM CO₂

Tal como foi referido previamente, a reação de gasificação do carbono com CO₂ (reação de Boudouart) é essencialmente endotérmica



e compreende uma série de quimissorções do oxigénio que acontecem nos locais ativos da superfície acessível ao nível dos poros do carvão (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006; Scott *et al.*, 2005)



onde C_f representa um átomo de carbono da superfície disponível para reagir com o oxigénio, e C(O) complexos de oxigénio superficiais que estão a ocupar um local ativo na superfície do carvão. Admite-se que os complexos de oxigénio superficiais são móveis sobre a superfície do carvão, essencial para a derivação de mecanismos sobre as cinéticas observadas (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006). Assim, ocorre primeiro a adsorção de um átomo de oxigénio, formando um complexo de oxigénio superficial (R. 2.5), seguido da respetiva dessorção sob a forma do produto CO (R. 2.6), deixando um local ativo livre. O complexo formado na reação R. 2.5 pode estabilizar ao reagir como um retardante através do bloqueio dos locais ativos (R. 2.7) (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006), acabando por se decompor em CO (R. 2.8)



Nesse mecanismo, pode ocorrer a inibição como sendo a consequência da diminuição de locais ativos disponíveis ao CO₂ pela quimissorção do oxigénio em C(O) e pela reação de C(O) com CO, resultando no inverso da reação R. 2.5.

É possível resumir as reações de C-CO₂ através das seguintes equações



Onde as constantes de reação k_k com $k=1,2,3,4$ são definidas como

$$k_1 = i_1; k_2 = (i_1/i_4 + i_5/i_3); k_3 = (i_2/i_3 + i_6/i_3); k_4 = (i_1 i_5 / i_3)$$

e assim determinar a velocidade de reação de gasificação de carbonizado pela seguinte equação de L-H

$$(-r_C) = \frac{k_1 N_t P_A + k_4 N_t P_A^2}{1 + k_2 P_B + k_3 P_A} \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde N_t é o número total de locais ativos (Irfan *et al.*, 2011).

Ignorando o efeito inibidor do CO, a taxa de reação em relação a concentração de CO₂ é aproximadamente de primeira ordem em baixas pressões mas aproxima-se do zero para pressões superiores a 1,52 MPa (Irfan *et al.*, 2011). Por ser uma reação endotérmica, a conversão de CO₂ aumenta com o aumento da temperatura (Figura 2.7) (Renganathan *et al.*, 2012). Assim a gasificação de carbonizados com CO₂ puro tem que ser realizadas em condições isotérmicas (Renganathan *et al.*, 2012).

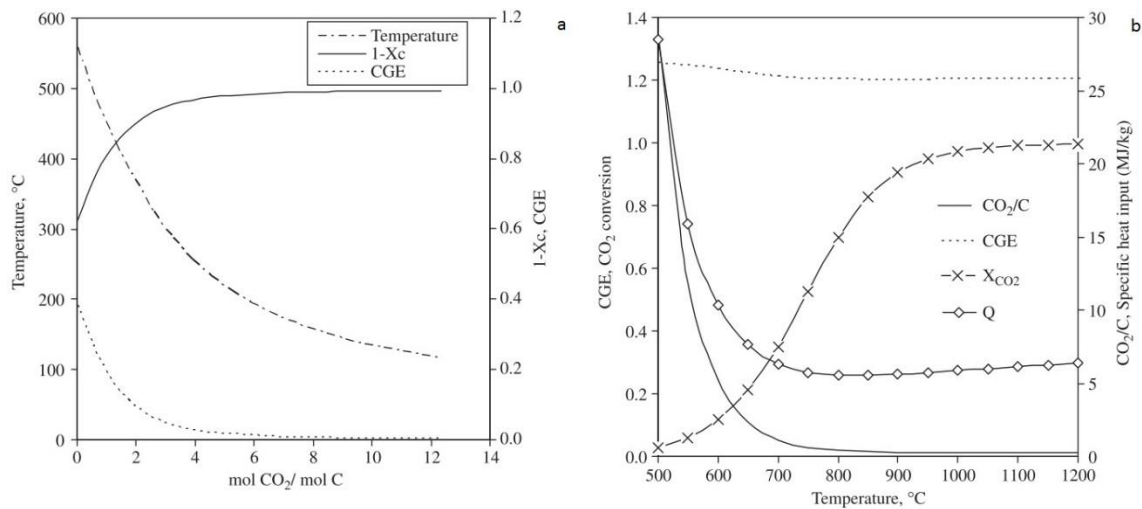


Figura 2.7 – Reação de Boudouard e o efeito do decréscimo da temperatura em condições adiabáticas (a); o efeito da temperatura na conversão de carbonizado (b) CGE: *Cold Gas Efficiency* (Fonte: adaptado de Renganathan et al. 2012).

Everson *et al.* (2006) confirmou o *shrinking core model* obtendo uma relação linear entre $F(X)$ (função de um fator de estrutura superficial) e t , significando que a reação ocorre na superfície da partícula, causando a diminuição do seu tamanho e eventualmente o seu consumo total (Figura 2.8).

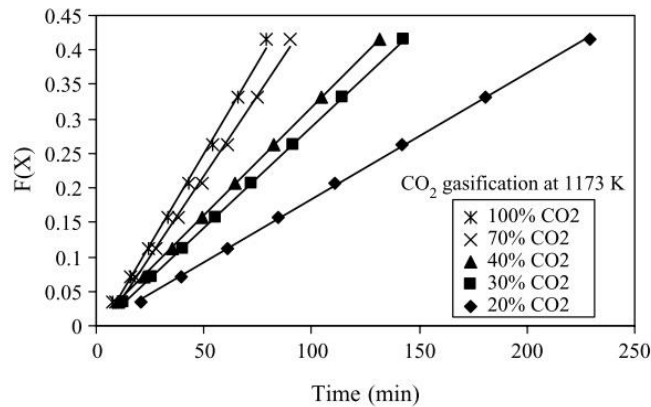


Figura 2.8 - Validação do *shrinking core model* de um carvão sul – africano a 1173 K (Fonte: Everson *et al.*, 2006)

As reações C-CO_2 são controladas cineticamente para temperaturas baixas (abaixo de $\pm 1000^\circ\text{C}$), sendo que é controlada pelo efeito difusivo para temperaturas altas (Mani *et al.*, 2011; Kumar and Ghoniem, 2013; Ochoa *et al.*, 2001)

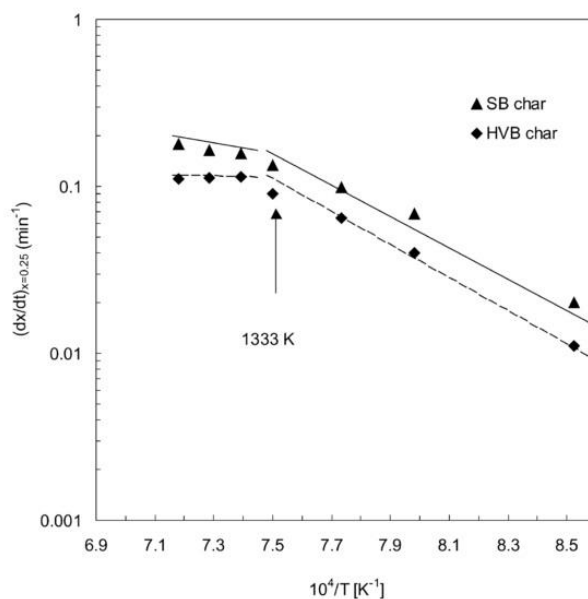


Figura 2.9 - Diagrama de Arrhenius da gasificação de um carvão sub - betuminoso (SB) e carvão betuminoso I (HVB) com 70% CO₂. (Fonte: Ochoa *et al.*, 2001)

A energia efetiva de ativação da gasificação de carvão com CO₂ situa-se entre os 230 e os 270 kJ/mol (Hecht *et al.*, 2012). Di Blasi (2009) aponta para valores entre 88 e 250 kJ/mol. Geralmente são determinados valores de energias de ativação altas para reações de gasificação (Blasi, Di, 2009). Os valores dos parâmetros cinéticos dependem fortemente das condições de pirólise, assim como do conteúdo em cinzas (Blasi, Di, 2009). Na Tabela 2.1 está apresentada uma recolha das constantes de velocidade da reação química heterogênea do carbonizado com CO₂ encontradas na literatura.

Tabela 2.1 - Cinéticas de reação de gasificação com CO₂

Tipo de carvão	Temperatura [K]	Energia de ativação [kJ/mol]	Fator Pré-exponencial	Ordem de reação	Referência
Carvão de madeira de pinheiro	1173	245,0	$120 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,7}$	0,7	(steene, Van de <i>et al.</i> , 2011)
Carvão (África do Sul) (dois tipos)	1173	93 (±9)	-	-	(Everson <i>et al.</i> , 2006)
		96 (±9)	-	-	
Antracite (Espanha)	1250 - 2000	157,5	$0,167 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,45}$	0,45	(Gonzalo-Tirado, Jiménez and Ballester, 2013)
Carvão betuminoso (Rússia)		120	$0,038 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,45}$	0,45	
Carvão sub-betuminoso (Indonésia)		148,5	$7,55 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,45}$	0,45	
Lenhite (Espanha)		100	$0,067 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,45}$	0,45	
Shinhwa	1173 - 1373	136,37	$2,69 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	-	(Jeong, Park and Hwang, 2013)
Shinhwa com serradura de pinheiro (rácio mássico 4:1)		152,11	$1,34 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	-	
Shinhwa com serradura de pinheiro (rácio mássico 1:1)		140,15	$5,67 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	-	
Shinhwa com serradura de pinheiro (rácio mássico 1:4)		138,30	$6,40 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	-	
Serradura de pinheiro		100,60	$3,49 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	-	
Carvão (Coreia do Sul)	1023 - 1173	255 ± 86	$2,37 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$	-	(Kim <i>et al.</i> , 2013)
Carvão sub-betuminoso	1253 - 1333	$156,2 \pm 6,7$	-	$0,50 \pm 0,01$	(Ochoa <i>et al.</i> , 2001)
Carvão betuminoso		$164,96 \pm 12,56$	-	$0,58 \pm 0,01$	
Partículas de biomassa	1123 - 1223	154	$55,18 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^n$	0,55	(Guizani, Escudero Sanz and Salvador, 2013)
Madeira de pinheiro	1173	-	$0,031 \text{ min}^{-1}$	0,1	(Ahmed and Gupta, 2011)

Irfan *et al.* (2011) e Di Blasi (2009) fizeram uma revisão de diferentes valores cinéticos presentes na literatura. Klose and Wolki (2005) fizeram o levantamento de diferentes cinéticas de reação presentes na literatura, resultante na Figura 2.10.

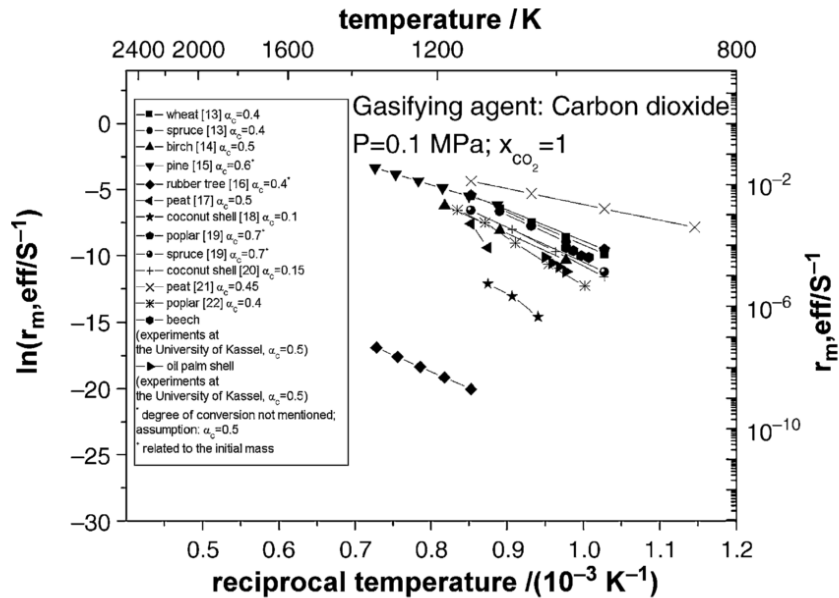
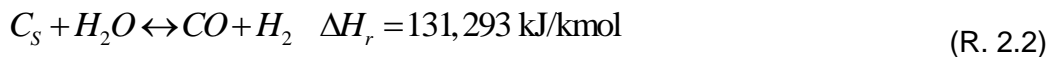


Figura 2.10 – Cinéticas de reação com CO₂ (Fonte: Klose and Wolki, 2005)

2.3.6 REAÇÃO DE GASIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA

A gasificação de carbonizado com vapor de água (reação *water gas*) é uma reação endotérmica e portanto fácil de controlar (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006). Pode ser considerada em dois estágios diferentes (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006; Renganathan *et al.*, 2012):

A gasificação direta (heterogênea)



A gasificação indireta (homogênea)



Este mecanismo de gasificação ocorre de acordo com dois mecanismos básicos, sendo eles o mecanismo de troca de oxigénio e o mecanismo de inibição pelo hidrogénio (Blasi, Di, 2009). As reações a considerar são



Onde k_1 - k_7 são constantes de Arrhenius (Blasi, Di, 2009). O mecanismo de troca de oxigénio consiste nas reações R. 2.14 e R. 2.15. O mecanismo de inibição pelo hidrogénio abrange as reações R. 2.16 e R. 2.17 assim como a R. 2.14. A inibição pelo hidrogénio no mecanismo da troca de oxigénio é devido ao equilíbrio da R. 2.14. Em outros casos, a quimissorção dissociativa do H_2 em locais ativos faz com que esse local não seja disponível para a troca de oxigénio entre os reagentes. A inibição com o H_2 é evidente, fazendo que as constantes de adsorção sejam maiores na presença de hidrogénio (Figura 2.11).

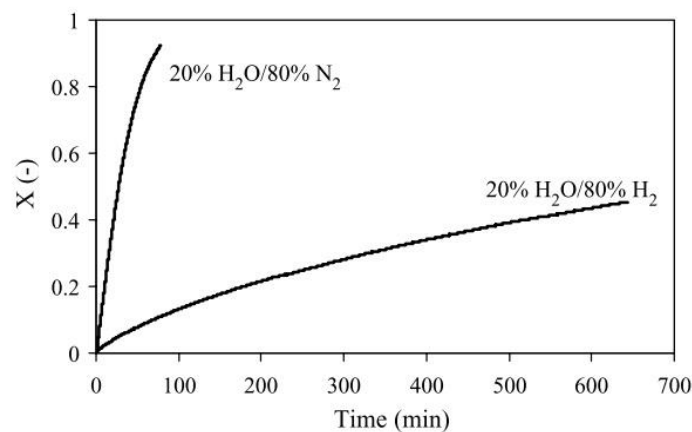


Figura 2.11 - Inibição do hidrogénio na taxa de conversão da gasificação com vapor de água a 1173 K (Fonte: Everson *et al.*, 2006)

A gasificação de biomassa com vapor de água é mais difícil de modelar devido a ação do H₂, CO₂, e CO em equilíbrio por consequência da reação *water gas shift* (Blasi, Di, 2009). Em condições de alta pressão a quantidade de metano formado em consequência do ataque direto do vapor de água a certos átomos de carbono é considerável e não pode ser ignorado, embora à pressão atmosférica a quantidade de metano formado possa ser ignorado (Blasi, Di, 2009).

As limitações à transferência de massa no interior da partícula é maior na gasificação com vapor de água do que com CO₂, devido a diferença da reatividade intrínseca dessas duas reações. Quanto mais lenta for a reação, menor será a limitação na transferência de massa interna (steene, Van de *et al.*, 2011).

Na reação não catalítica heterogênea entre o vapor de água e o carbonizado, se quer a resistência à difusão do vapor quer a taxa de reação intrínseca forem suficientemente altas, as moléculas de vapor irão inicialmente reagir perto da superfície da partícula antes de penetrarem no interior da partícula por difusão. Por outro lado, se a taxa de difusão do vapor for relativamente mais rápida do que a taxa de reação intrínseca, a concentração de vapor dentro da partícula será uniforme e todo o volume do sólido terá uma taxa de conversão semelhante, assim a difusão dos gases resultantes será dominante (Xu, Q. *et al.*, 2011a).

Tal como no caso na gasificação com CO₂, a L-H é frequentemente utilizada para descrever a taxa de reação. Vários modelos foram propostos, mas seguem a forma geral da equação. Everson *et al.* (2006) propôs o seguinte mecanismo para a gasificação do carbono com H₂O

$$(-r_C) = \frac{k_3 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde $K_A = k_1/k_3$; $K_B = k_2/k_3$, e P_A e P_B são as pressões parciais do H₂O e H₂, respetivamente. Hecht *et al.* (2012) apresentou a seguinte equação

$$(-r_C) = \frac{k_1 P_A C_t}{1 + \frac{k_1}{k_3} P_A + \frac{k_2}{k_3} P_B} \quad \text{Eq. 2.5}$$

onde C_t é a concentração total de locais ativos presentes na superfície. Um modelo alternativo é indicado por Mermoud *et al.* (2006).

Di Blasi (2009) apresenta uma equação para a taxa de reação de gasificação com vapor de água (A) à superfície como sendo

$$(-r_c) = \frac{k_1 P_A}{1 + (k_1/k_3) P_A + f(p_B)} \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde $f(p_B)$ depende do mecanismo selecionado ($B=H_2$). Contudo, a maioria dos estudos cinéticos considera uma equação de Arrhenius para descrever a cinética global da reação.

Aplicando a mesma metodologia, Everson *et al.* (2006) confirmou o *shrinking core model* para a gasificação com H_2O ao obter uma relação linear entre $F(X)$ e o tempo, mostrando que nesse caso há igualmente diminuição do tamanho da partícula até o seu consumo total (Figura 2.12).

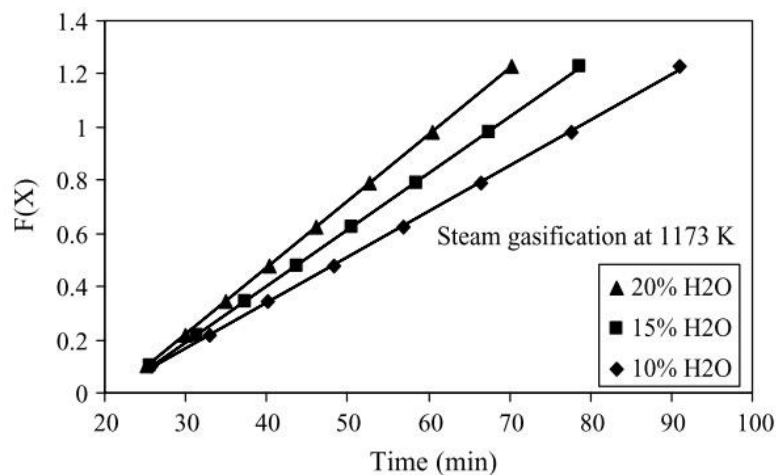


Figura 2.12 - Validação do *shrinking core model* de carvão com H_2O em leito fluidizado (Fonte: Everson *et al.*, 2006)

A energia de ativação da gasificação de carvão com H_2O situa-se entre 190 e os 270 kJ/mol (Hecht *et al.*, 2012). Di Blasi (2009) indica valores entre 143 e 237 kJ/mol, sendo que no geral a gasificação com vapor de água apresenta energias de ativação mais baixas do que com a gasificação com CO_2 , por ocorrer uma reação menos endotérmica. Na Tabela 2.2 encontra-se algumas constantes de velocidade de gasificação com H_2O presentes na literatura. Uma revisão foi igualmente realizada por Di Blasi (2009) e Klose and Wolki (2005)

Tabela 2.2 - Cinéticas de reação com H₂O

Tipo de combustível	Temperatura [K]	Energia de ativação [kJ/mol]	Fator Pré - exponencial	Ordem de reação	Referência
Carvão de biomassa	1073 - 1323	170	$35,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,8}$	0,8	(steene, Van de <i>et al.</i> , 2011)
Carvão biomassa	1103 - 1303	158,6	$2,09 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	-	(Mermoud <i>et al.</i> , 2006)
		95,1	$7,84 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	-	
Carvão betuminoso (Africa do Sul)	1173	143 ± 14	-	-	(Everson <i>et al.</i> , 2006)
		102 ± 10	-	-	
Mistura lenhite-madeira	1123 - 1223	175,84	29 s^{-1}	-	(Xu, Q., Pang and Levi, 2011b)
Madeira de pinheiro	1173	-	$0,065 \text{ min}^{-1}$	0,3	(Ahmed and Gupta, 2011)

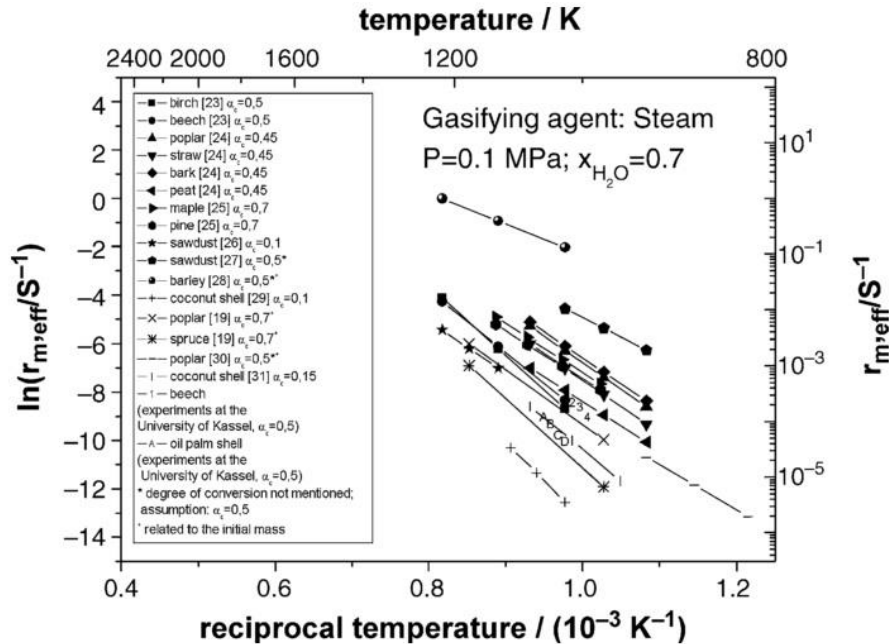


Figura 2.13 - Cinéticas de reação de gasificação do carbono com H₂O (Fonte: Klose and Wolki, 2005)

2.3.7 REAÇÃO DE GASIFICAÇÃO COM MISTURAS DE CO₂ E H₂O

Tal como foi referido na secção 2.3.1, atualmente a maioria dos casos contempla dois modelos para descrever a gasificação conjunta do carbono com CO₂ e H₂O. O primeiro modelo considera que a gasificação do CO₂ e do H₂O ocorrem em locais ativos separados e não interagem entre eles (Umemoto *et al.*, 2013). Nesse caso, a L-H adotada é escrita na forma geral

$$(-r_C) = \frac{k_{11}P_{CO_2}}{1 + k_{12}P_{CO_2} + k_{13}P_{CO}} + \frac{k_{21}P_{H_2O}}{1 + k_{22}P_{H_2O} + k_{23}P_{H_2}} \quad \text{Eq. 2.7}$$

O segundo modelo assume que todos os locais ativos são partilhados e comuns tanto a gasificação de CO₂ como a gasificação de H₂O (Umemoto *et al.*, 2013). Nesse caso a L-H assume a forma geral

$$(-r_C) = \frac{k_{11}P_{CO_2}}{1 + k_{12}P_{CO_2} + k_{13}P_{CO} + k_{22}P_{H_2O} + k_{23}P_{H_2}} + \frac{k_{21}P_{H_2O}}{1 + k_{12}P_{CO_2} + k_{13}P_{CO} + k_{22}P_{H_2O} + k_{23}P_{H_2}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

É possível assumir que os locais ativos tanto podem reagir de igual forma com moléculas de CO₂ como com moléculas de H₂O. Contudo, alguns locais ativos que podem estar situados em micro poros mais pequenos do que moléculas maiores (nesse caso CO₂), fazendo com que estejam apenas disponíveis para moléculas mais pequenas (nesse caso H₂O) (Umemoto *et al.*, 2013). Além disso, o CO₂ é adsorvido molecularmente, enquanto o H₂O pode ser adsorvido quimicamente de uma forma dissociativa, formando OH.

A reação carbonizado-H₂O é independente da reação carbonizado-CO₂. Contudo, essa segunda reação é inibida na ocorrência da primeira reação (Chen *et al.*, 2013). Esta situação pode dever-se ao facto do H₂O ser adsorvido preferencialmente em relação ao CO₂ por ter uma energia de ativação menor, e a reação ser menos endotérmica.

A temperatura necessária para atingir a conversão completa do combustível diminui com o aumento do rácio de H₂O no gás de alimentação, devido ao facto de reação R. 2.2 ser menos endotérmica que a reação R. 2.1 (Renganathan *et al.*, 2012). Independentemente da temperatura, a fração de CO no gás de síntese diminui, enquanto aumenta a fração de H₂. Para uma dada relação mol CO₂/mol C, obtém-se uma maior conversão de carbono com um aumento da concentração de vapor de água no gás de alimentação, devido ao

aumento da taxa de gasificação da maior presença de H₂O relativamente ao CO₂ (Renganathan *et al.*, 2012).

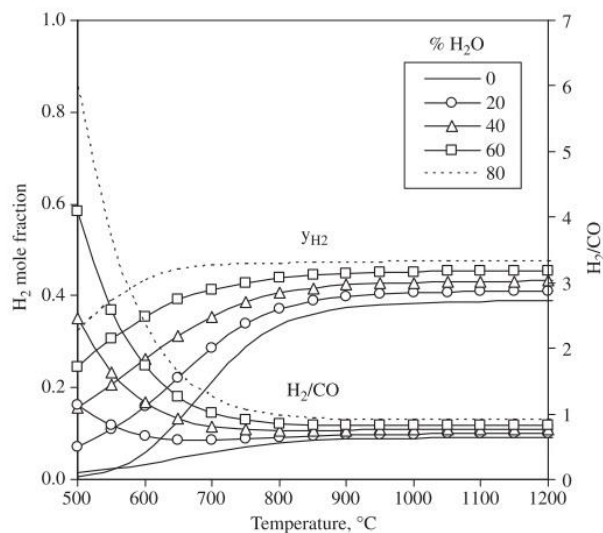


Figura 2.14 - Efeito da concentração de H₂O no rácio H₂/CO na gasificação conjunta com H₂O e CO₂ (Fonte: Renganathan *et al.*, 2012)

2.4 FORMAÇÃO DE FULIGEM

A formação de fuligem nos processos termoquímicos é um facto que advém da estabilidade de certas estruturas moleculares de carbono como aquelas que estarão na base da formação do fulereno ou das fibras de carbono.

A formação de partículas de fuligem é uma consequência lógica do crescimento de partículas através da colisão entre elas (Lahaye, 1990). Qualitativamente, há três etapas que levam a formação de uma partícula de fuligem: criação da partícula ou nucleação, crescimento superficial e coagulação (Fletcher *et al.*, 1997). As partículas colidem entre elas para formar partículas esféricas maiores, que aglomeram-se finalmente em partículas de fuligem (Figura 2.15).

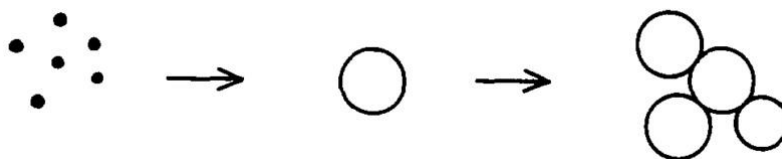


Figura 2.15 – Processo de formação dos agregados de fuligem (Fonte: Lahaye, 1990)

Cerca de 90% da massa da fuligem provém do crescimento superficial dessa, i.e. da decomposição de espécies carbonáceas na superfície da fuligem. Esse crescimento superficial não é responsável pela estabilidade dos agregados de fuligem, é antes uma rede contínua de carbono que é responsável (Lahaye, 1990).

A formação de fuligem varia com diferentes parâmetros tais como combustível utilizado, rácio C/O ou C/H, pressão e temperatura. A influência da pressão pode ser explicada pelo aumento da densidade de átomos de carbono a pressão elevada, assim como a formação de PAH's e fuligem aumenta a altas pressões (Mansurov, 2005). Para pressões superiores a 10 bar a maioria do carbono é convertido em CO e CO₂. A dependência da temperatura segue uma curva “bell-shaped” (Figura 2.16), devido a duas circunstâncias distintas: às temperaturas baixas não ocorre a formação de precursores de fuligem, enquanto às altas temperaturas esses precursores sofrem pirólise e oxidação. A formação de fuligem efetua-se em temperaturas entre 1000 e 2000 K, sendo que esses valores podem variar (Mansurov, 2005). É apontado igualmente a formação de fuligem para valores entre 1000 e 2500°C em processos de pirólise e gasificação (Qin *et al.*, 2012).

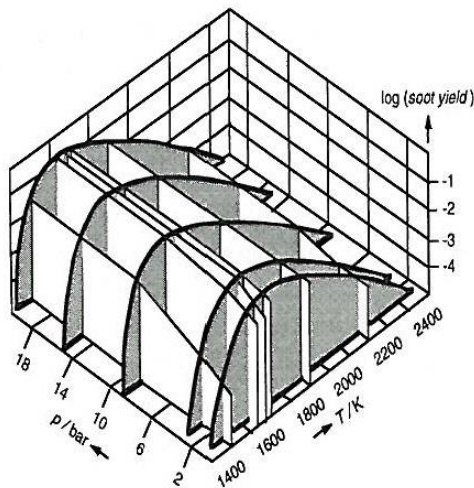


Figura 2.16 – Efeito da temperatura e da pressão na formação da fuligem (Fonte: Warnatz, Maas and Dibble, 1999)

Ao aumentar a temperatura, a fração mássica de CO e H₂ aumenta, resultantes da oxidação de PAH's (Wijayanta *et al.*, 2012). Wijayanta *et al.* (2012) observou que a temperatura de 1073 K não ocorria a formação de PAH's, enquanto a temperatura de 1473 K a oxidação de fuligem/PAH's é favorecida em detrimento do crescimento da

fuligem, apesar dessa oxidação ser pouco eficaz. À temperatura de 1873 K a formação de PAH's é praticamente nula.

A emissão de fuligem num reator de combustão ou num ambiente laboratorial depende da competição entre a formação de fuligem e a oxidação de fuligem (Karataş and Gülder, 2012).

Yoshiie *et al.* (2013) recolheu as partículas emitidas depois de simular as condições de combustão e gasificação de carvão com CO₂ a altas temperaturas (1473 – 1673 K). Assim, foi possível verificar uma emissão maior de partículas na gasificação devido a menor taxa de conversão. Além disso, foi observado um pico de partículas recolhidas com diâmetro de 0,5 µm, resultantes da formação de fuligem e dominado pela nucleação de elementos voláteis presentes no carvão. A presença de Pb e Se pode influenciar a composição de fuligem. Esses elementos, ao serem desvolatilizados na gasificação, podem sofrer nucleação nas partículas de fuligem (Yoshiie *et al.*, 2013).

Ao realizar a gasificação de biomassa a altas temperaturas obtém-se alcatrões com um baixo teor de oxigénio, rico em hidrocarbonetos que podem vir a ser precursores de fuligem (Wijayanta *et al.*, 2012). Qin *et al.* (2012) regista uma produção considerável de fuligem e uma baixa produção de alcatrões a 1350 °C, enquanto a 1000 °C é verificado o contrário.

Ao aumentar a concentração de CO₂ na alimentação permite aumentar a concentração de CO produzida e reduzir a concentração de PAH's (Wijayanta *et al.*, 2012). A gasificação com ar permite uma emissão mínima de PAH's, devido a oxidação desses, até a baixas temperaturas (1473 K) (Wijayanta *et al.*, 2012). A produção de fuligem pode baixar entre 20 e 50 % ao utilizar um rácio H₂O/C de 1 no gás de alimentação, devido ao facto do vapor de água promover a conversão da fuligem porque a taxa de reação é maior do que com CO₂ (Qin *et al.*, 2012).

2.5 MODELO DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

O cálculo da velocidade de reação intrínseca assenta no conhecimento da concentração dos reagentes (e produtos) na interface sólido-gás. Para este efeito é necessário dispor de um modelo de leito fluidizado, de um modelo de transferência de massa na camada limite das partículas, de um modelo de transferência de massa nos poros da partículas e de um modelo de reação química heterogénea.

O modelo a seguir descrito segue como linha orientadora o trabalho desenvolvido por Neves, D. dos S. F. das (2007), Pereira, S. C. M. (2012) que por sua vez seguem o modelo desenvolvido por Matos (1995).

2.5.1 HIDRODINÂMICA DE UM LEITO FLUIDIZADO

A fluidização é a operação pela qual partículas sólidas são transformadas num estado similar ao líquido, através da suspensão dessas com recurso a um gás ou um líquido (Kunii and Levenspiel, 1991).

Num reator de leito fluidizado coexistem duas ou mais fases em simultâneo, tal como um gás e um sólido. Um reator de leito fluidizado pode ser visto como tendo duas zonas principais: uma com uma elevada concentração de sólidos em suspensão num fluido gasoso ascendente, que constitui o leito fluidizado propriamente dito; e a outra, denominada de *freeboard*, situada entre o limite superior da primeira zona e a saída dos gases do reator.

O comportamento hidrodinâmico do leito fluidizado depende do regime de fluidização praticado, sendo esse definido pelo equilíbrio de forças entre as partículas de leito suspensas e o gás de fluidização. De facto, o caudal de gás admitido na base do leito, i.e. a velocidade superficial do gás, irá ditar o regime de fluidização aplicado, estabelecendo assim os diferentes regimes de fluidização.

Com um caudal baixo teremos a situação de leito fixo, onde as partículas se mantêm em estado estacionário e o gás infiltra-se entre as partículas. Ao aumentar ligeiramente o caudal de gás atinge-se um ponto em que as partículas estão suspensas pelo gás, onde a pressão de gás na base do leito é superior à pressão gerada pelo peso do próprio leito. É a condição de mínima fluidização. Nesta condição observa-se uma fração volúmica de gás superior à do leito fixo, que ocupa os espaços intra-particulares, denominada de fração de vazios às condições de mínima fluidização (ϵ_{mf}). Com um aumento do caudal de gás além da condição mínima de fluidização observa-se a formação de bolhas sendo esta descontinuidade do leito conhecida como fase bolha. Essa é uma característica dos leitos fluidizados borbulhantes. Numa fase mais extrema, a velocidade de fluidização ultrapassa a velocidade terminal das partículas do leito (elutriação), atingindo-se uma condição de escoamento gasoso adequado ao transporte pneumático (Figura 2.17) (Neves, D. dos S. F. das, 2007; Kunii and Levenspiel, 1991).

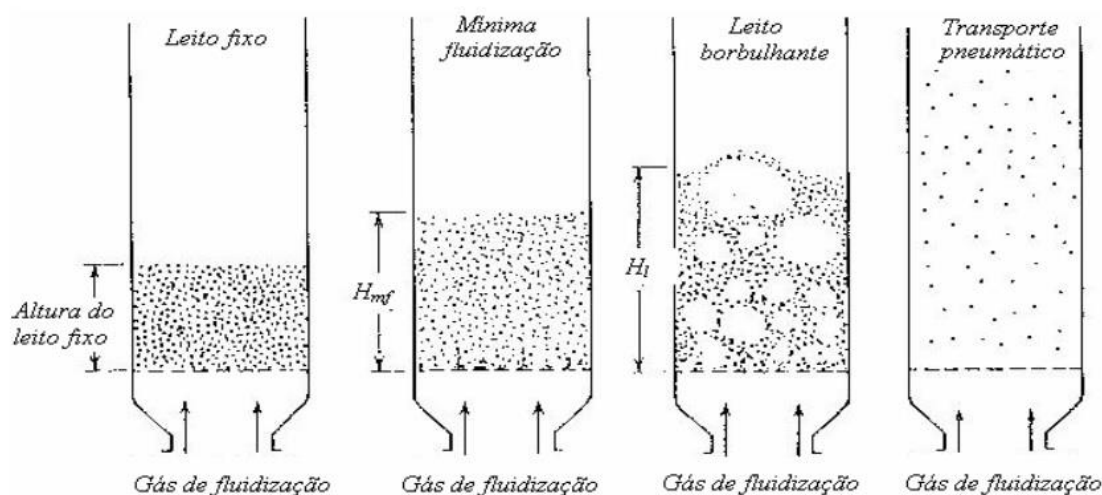


Figura 2.17 – Diferentes comportamentos termodinâmicos de um leito (Fonte: adaptado de Kunii and Levenspiel, 1991 *apud* Neves, D. dos S. F. das, 2007)

Na Figura 2.17 podemos ver com maior pormenor o comportamento de um leito fluidizado borbulhante. Temos assim duas regiões distintas num leito fluidizado borbulhante: a fase de bolha, que possui pouco ou nenhum material no seu interior e que atravessa todo o leito; e a fase densa ou fase de emulsão, que é a região dotada de uma grande abundância de sólidos (leito e sólidos reativos) (Froment and Bischoff, 1990). O comportamento destas duas fases, em termos de escoamento ou de modelo de mistura, é muito distinto. Como a concentração de sólidos é diminuta não há reação heterogênea na fase de bolha, admitindo-se que o escoamento é geralmente considerado como sendo do tipo pistão. Na fase de emulsão são consideradas aproximações aos modelos de escoamento admitindo escoamento pistão ou escoamento em mistura perfeita. Existe entre as duas fases uma certa interação ao nível da transferência de massa.

Existe evidências de que ocorrem reações heterogêneas no interior das bolhas (Kunii and Levenspiel, 1991), que em certos casos (e.g. reações catalíticas altamente exotérmicas) podem ter uma influência na reação global. Contudo, visto a sua quantidade ser muito exígua (cerca de 0,1% em termos de fração volúmica), a maioria dos modelos cinéticos têm assumido que as bolhas são desprovidas de sólidos reativos (Neves, D. dos S. F. das, 2007) e consequentemente as reações ocorrem na fase de emulsão. Essa aproximação é razoável, sobretudo quando se trata de reações lentas (como sendo o caso de estudo deste trabalho).

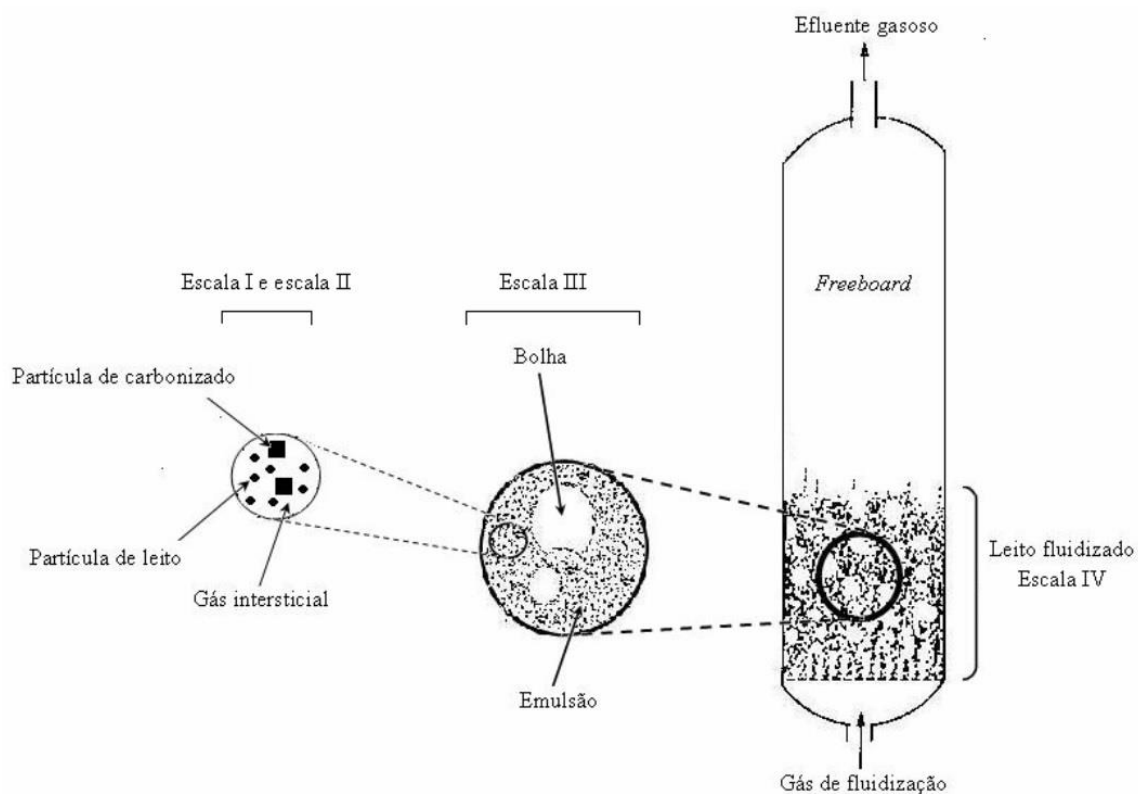


Figura 2.18 – Escalas de modelização num reator de leito fluidizado borbulhante (Fonte: Neves, D. dos S. F. das, 2007)

Consequentemente, a emulsão é composta por partículas sólidas em suspensão, quer do leito quer reativas, bem como de gás de fluidização (mistura de gás reativo, gás de arraste e gás resultante da reação de gasificação) que circula nos espaços intersticiais da emulsão.

2.5.2 MODELO GERAL DE REATORES HETEROGÉNEOS ISOTÉRMICOS

Um reator de leito fluidizado pode ser considerado com sendo isotérmico, devido a sua capacidade única de distribuir rapidamente energia térmica e mantendo assim uma temperatura uniforme (Kunii and Levenspiel, 1991).

Nestas condições pode ser introduzida a equação geral da continuidade aplicada a reatores químicos heterogéneos, e a partir da qual as equações de balanço mássico para as bolhas e para a emulsão são determinadas a partir de simplificações dessa equação (Neves, D. dos S. F. das, 2007; Matos, 1995).

Considerando uma espécie A na fase i (bolha ou emulsão) de um reator heterogêneo, com altura H e secção A_r, atravessado por um fluido de caudal constante e mistura radial perfeita, a expressão geral da equação da continuidade é dada por

$$\psi_i(1-\alpha_i)\frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + u_i\frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - \psi_i D_{gi}\frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + \sum_{i \neq j} k_{ij}a_{ij}(C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad \text{Eq. 2.9}$$

onde as cinco parcelas representam, respetivamente, a acumulação de A numa altura infinitesimal do reator, a convecção de A na direção axial, a dispersão axial de A, a transferência de massa entre fases (bolha e emulsão) e o termo fonte/poço local.

Porém, tendo em conta os objetivos da modelação, a Eq. 2.9 pode ser simplificada. É necessário igualmente definir o tipo de condições fronteira e o número de fases, que condicionam a complexidade do modelo. Assim, o número de fases presentes num reator de leito fluidizado para efeito de modelização é dois (bolha e emulsão); o termo de acumulação é nulo, pois o estudo da cinética de reações em reatores contínuos é realizado em estado estacionário; o fluxo convectivo de A através da fase i está presente em modelos de reatores abertos operados em contínuo, e diz respeito à variação de fluxo de A por convecção através da espessura elementar do leito.

Em escoamentos turbulentos considera-se a simplificação de que o transporte difusivo dentro de cada fase é nulo, i.e. em estado estacionário, os modelos mais simples omitem o termo dispersão na expressão geral, sendo que a Eq. 2.9 pode ser simplificada para (Pereira, S. C. M., 2012)

$$u_i\frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} + \sum_{i \neq j} k_{ij}a_{ij}(C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad \text{Eq. 2.10}$$

sendo G_{vi} o caudal volumétrico gasoso através da fase i, o caudal total à saída do leito é dado por

$$G_v = \sum G_{vi} \quad \text{Eq. 2.11}$$

e a composição da mistura gasosa em termos de A em z=H, i.e. a composição da mistura gasosa à saída do leito é dada por

$$C_H = \frac{\sum (C_{Ai} G_{vi})_H}{G_v} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Em modelos sem o termo de dispersão, a integração da equação geral é realizada entre $z = 0$ considerando $C_{Ai}(0) = C_{A0}$ ou outra condição apropriada (Pereira, S. C. M., 2012).

2.5.3 TERMO FONTE/POÇO E REAÇÃO QUÍMICA HOMOGÉNEA

Este termo refere-se ao aparecimento, $(-R_A)_i < 0$, ou desaparecimento, $(-R_A)_i > 0$ da espécie A na fase i e inclui um de vários processos possíveis num leito fluidizado (reação em fase gasosa homogénea; transferência de massa entre o gás e o reagente sólido onde acontece a reação química heterogénea; reações fora do volume definido) (Pereira, S. C. M., 2012). Para o reator na sua totalidade, a velocidade global de desaparecimento de A por unidade de volume de reator é definido por

$$(-R_A) = -\frac{G_v}{V_r} (C_H - C_0) = \frac{u}{H} (C_H - C_0) \quad \text{Eq. 2.13}$$

Ao realizar ensaios em estado estacionário com um determinado caudal, uma concentração à entrada C_0 e uma concentração à saída C_H é possível determinar uma constante aparente de reação química K_t , referida à concentração de A que desaparece

$$(-R_A) = K_t C_0 \quad \text{Eq. 2.14}$$

O termo $(-R_A)$ difere do termo $(-r_A)_i$, pois enquanto o primeiro refere-se à velocidade de reação às condições globais da concentração, i.e. a taxa de aparecimento/desaparecimento de A por unidade de volume de reator, o segundo alude à velocidade intrínseca de reação química, de acordo com um determinado mecanismo reacional e nas condições de concentração local de A (Pereira, S. C. M., 2012). O modelo mais simples para a velocidade intrínseca é dado por uma reação de primeira ordem, como sendo (Froment and Bischoff, 1990)

$$(-r_A)_i = -\frac{dC_{Ai}}{dt} = k_1 C_{Ai} \quad \text{Eq. 2.15}$$

onde k_1 é a constante cinética de primeira ordem baseada na concentração do gás na fase i e na interface do sólido reativo, e $(-r_A)_i$ é definido para uma reação heterogénea

com base na unidade de massa ou de área do sólido reativo presente na mistura gasosa na fase i.

2.5.4 REAÇÃO QUÍMICA HETEROGÊNEA

A velocidade das reações químicas heterogêneas que ocorrem na área de contacto entre o sólido e o gás dependem da área de contacto entre as duas fases (sólida e gasosa), assim como do papel da porosidade. Nas reações heterogêneas gás-sólido o sólido pode funcionar como reagente ou como catalisador. Neste trabalho considera-se que o carbonizado é um sólido consumido.

Na modelação de reações heterogênea é necessário determinar certas propriedades das partículas reativas e perceber o modo como evolui a frente de reação heterogênea para o interior do sólido da partícula porosa (acumulação de cinzas, porosidade, diâmetro dos poros, etc...). A velocidade de reação intrínseca ($-r_A$) pode ser definida em termo da concentração de A na interface do sólido (C_{As}).

O desaparecimento de A na fase i é dado por

$$(-R_A)_i = \omega_i (-r_A)_i \quad \text{Eq. 2.16}$$

Em que a concentração de sólidos reativos na fase i em relação ao volume do reator é dado por

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum \left(\frac{m_k}{\rho_k} \right)} \quad \text{Eq. 2.17}$$

A expressão de velocidade do desaparecimento de A na fase i obedece a uma cinética de primeira ordem de uma reação irreversível heterogênea, dada por

$$(-r_A)_i = \eta k_1 C_{Asi} \quad \text{Eq. 2.18}$$

onde η é o fator de eficiência. Este fator é a razão entre a velocidade de reação observada (i.e. a taxa de reação com a resistência de difusão nos poros) e a velocidade que ocorreria se toda a área reativa da partícula (interna e externa) fosse exposta ao regime de escoamento à mesma temperatura e concentração existente na interface externa sólido-gás C_{As} (i.e. a taxa de reação se ocorresse nas condições da superfície).

Nos poros de uma partícula esférica reactiva isotrópica, a expressão para o balanço mássico será

$$D_{eA} \left(\frac{d^2 C_{Ai}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{Ai}}{dr} \right) = (-r_A)_i \rho_c \quad \text{Eq. 2.19}$$

Considerando as seguintes condições fronteiras

$$C.F. = \begin{cases} r = r_c & C_A = C_{Asi} \\ r = 0 & \frac{dC_A}{dr} = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 2.20}$$

A integração da equação de balanço mássico permite determinar o fator de eficiência que é dado por

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad \text{Eq. 2.21}$$

Sendo o módulo de Thiele definido para a reação irreversível de primeira ordem por

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k_1 \rho_c}{D_{eA}}} \quad \text{Eq. 2.22}$$

Este módulo é representativo de um rácio entre o regime cinético e o regime difusional. A dimensão característica L representa a razão entre o volume das partículas e a área externa das mesmas, sendo dado por

$$L = \frac{r_c}{3} \quad \text{Eq. 2.23}$$

e onde r_c representa o raio equivalente das partículas, traduzindo a forma irregular dessas partículas e os diferentes tamanhos por

$$r_c = \frac{\phi_c d_{30}^3}{2d_{20}^2} \quad \text{Eq. 2.24}$$

Onde d_{20} e d_{30} são os diâmetros representativos de volume e de área da gama de partículas de carbonizado ensaiadas e ϕ_c é a esfericidade dessas partículas.

A difusividade efetiva num sólido poroso para uma mistura binária e difusão equimolecular é dado por

$$\frac{1}{D_{eA}} = \frac{\tau_c}{\chi_c} \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad \text{Eq. 2.25}$$

Onde a difusividade de Knudsen é dada por

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r \left(\frac{2 RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 2.26}$$

sendo r é o raio dos poros. O raio dos poros assumido como um valor de 10 μm em estudos anteriores, sendo igualmente o caso neste trabalho, atendendo à Figura 2.19.

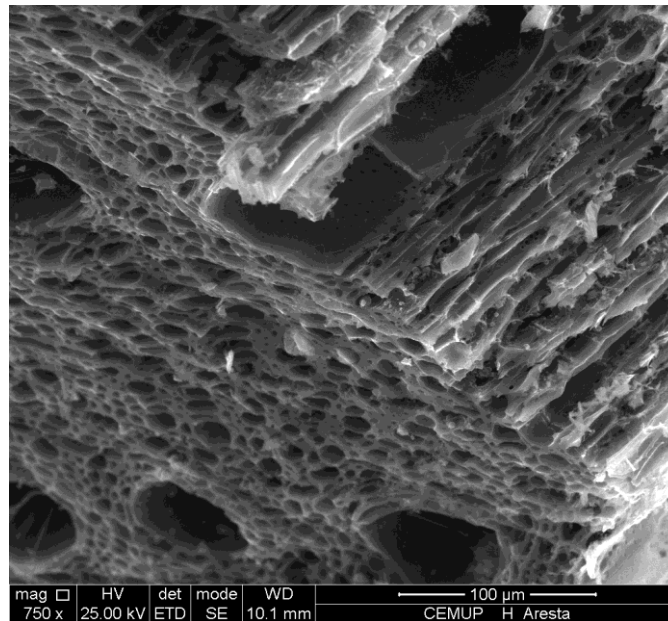


Figura 2.19 – Imagem SEM dos poros de uma partícula de carbonizado típica utilizada.

A tortuosidade dos poros, τ_c , é igualmente utilizado na difusividade de Knudsen, tendo habitualmente o valor de 3.

A constante de velocidade k_1 está relacionada com a constante cinética intrínseca de primeira ordem k_1' através da área total específica disponível S_t

$$k_1 = S_t k_1' \quad \text{Eq. 2.27}$$

sendo

$$S_t = S_v + S_e \quad \text{Eq. 2.28}$$

2.5.5 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CAMADA LIMITE EXTERNA DAS PARTÍCULAS

No estudo de reações heterogêneas de gasificação de carbonizados num reator de leito fluidizado borbulhante, revela-se necessário conhecer as condições de transferência de massa do reagente da fase gasosa para os locais ativos do carbonizado onde ocorre efetivamente a reação. Assim torna-se necessário utilizar um modelo que permita determinar o fluxo do reagente gasoso através da camada limite das partículas reativas, induzido por uma diferença de concentração local na fase de emulsão e a superfície externa das partículas (Neves, D. dos S. F. das, 2007). O modelo apresentado enquadra-se na escala II (ponto 2.2.2).

Em estado estacionário recorre-se à equação da continuidade para determinar o perfil de concentração e o fluxo de um reagente na camada limite das partículas de carbonizados, na ausência de equação química e num espaço com propriedades isotrópicas (Eq. 2.29)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_A) = 0 \quad \text{Eq. 2.29}$$

A equação da continuidade é resumida à variação de dois componentes: os fluxos convectivo e difusivo no elemento do volume, sendo que o modelo de difusão considerado poderá ainda trazer mais simplificações.

$$N_A = J_A + u c_T y_A \quad \text{Eq. 2.30}$$

A integração da equação anterior permite determinar o perfil de concentração e logo o fluxo.

2.5.5.1 CASO EQUIMOLECULAR

No caso do modelo de transporte na camada limite ser do tipo equimolecular numa mistura binária, o fluxo convectivo global é nulo (i.e. o fluxo molar de reagentes para a

partícula é numericamente igual ao fluxo molar dos produtos para a emulsão: $N_A=N_B$), pelo que a equação para o fluxo difusivo de A é dada por

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad \text{Eq. 2.31}$$

Ao substituir a Eq. 2.31 na Eq. 2.29 resulta na Eq. 2.32, que é a forma final da equação da continuidade. Trata-se de uma equação diferencial de segunda ordem, homogénea e com coeficientes variáveis

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad \text{Eq. 2.32}$$

A partir da Eq. 2.31, que determina o fluxo de reagente através da camada limite, é possível determinar o respetivo caudal molar ao multiplicar pela secção onde se realiza a transferência de massa, i.e. a área de uma esfera.

$$Q_A = -4\pi r^2 N_A = -4\pi r^2 D_{eL} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad \text{Eq. 2.33}$$

Integrando a Eq. 2.33 entre r_c e $r_c + \delta_{dif}$ (Eq. 2.34), e sendo que Q_L pode ser definido em função do coeficiente de transferência de massa (k_c) (Eq. 2.35), é possível escrever a Eq. 2.36 por substituição da Eq. 2.35 na Eq. 2.34.

$$\frac{Q_L}{4\pi} \int_{r_c}^{r_c + \delta_{dif}} \frac{1}{r^2} dr = D_{eL} \int_{C_A^S}^{C_{Ae}} dC_A \quad \text{Eq. 2.34}$$

$$Q_L = 4\pi r_c^2 k_c (C_{Ae} - C_{As}) \quad \text{Eq. 2.35}$$

$$\frac{r_c \cdot Sh \cdot D_{AB}}{2} \left[-\frac{1}{r_c + \delta_{dif}} + \frac{1}{r_c} \right] = D_{eL} \quad \text{Eq. 2.36}$$

A espessura da camada limite pode ser obtida a partir da Eq. 2.36, resultando na Eq. 2.37. Foi proposto por Hayhurst (2000) *apud* Neves, D. dos S. F. das, (2007) uma versão simplificada da Eq. 2.37, considerando que a difusividade efetiva do reagente na emulsão (D_{eL}) corresponde a respetiva difusividade molecular (D_{AB}).

$$\delta_{dif} = \frac{r_c}{\frac{Sh}{2} \frac{D_{AB}}{D_{eL}} - 1} \quad \text{Eq. 2.37}$$

2.5.5.2 OUTROS MODELOS DE DIFUSÃO

O modelo equimolecular é realmente uma situação simplificada embora útil também na situação de misturas diluídas.

Para quaisquer outras situações de difusão, que não a equimolecular, é necessário descrever o fluxo de cada uma das substâncias, o que origina um sistema de equações diferenciais ordinárias que normalmente não é simples de resolver.

Na camada limite das partículas de carbonizado, dentro da fase de emulsão, a equação do balanço mássico em estado estacionário e ausência de reação química é a Eq. 2.29.

No caso em estudo, o modelo de transferência na camada limite decorre da reação heterogénea R. 2.1. Assim, teremos uma mistura ternária (CO_2, CO e N_2) em que

$$2N_A = N_B \quad \text{Eq. 2.38}$$

e o solvente estacionário ($C = \text{N}_2$)

$$N_C = 0 \quad \text{Eq. 2.39}$$

e assim

$$\begin{cases} N_A = J_A + uC_T y_A \\ N_B = J_B + uC_T y_B \end{cases} = \begin{cases} N_A = J_A + uC_T y_A \\ 2N_A = J_B + uC_T y_B \end{cases} \quad \text{Eq. 2.40}$$

O desenvolvimento deste modelo dá origem a um sistema de equações de fluxo cuja integração pode passar pela via numérica, o que inviabiliza a criação de um modelo simples de integração como acontece no caso da mistura binária e difusão equimolecular.

2.5.5.3 MODELO APROXIMADO DE FLUXO NA CAMADA LIMITE

Contudo, o ambiente de transporte difusivo do reagente na emulsão (caracterizada por uma porosidade de 45-55%) não deve ser expresso apenas pelo coeficiente da difusividade molecular, visto esta situação pressupor que o fluxo difusivo sucede num

ambiente gasoso livre. Assim foi utilizado o conceito de difusividade efetiva para o transporte difusivo na emulsão (Eq. 2.31), obtendo-se assim a Eq. 2.37, que exprime a espessura da camada limite de uma partícula reativa localizada na fase de emulsão de um leito fluidizado.

Na verdade a difusividade D_{AB} é muito perturbada pelas partículas, pelo que é mais comum exprimir o fluxo na camada limite de uma partícula reativa em leito fluidizado.

Em vez da abordagem descrita, é mais simples e usual exprimir o fluxo de difusão em termos de um coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c), que pode ser formulado em termo do Número de Sherwood, do qual se encontram na literatura diferentes correlações semi-empíricas. Esse termo permite determinar a contribuição da difusão e da convecção para o transporte de massa na camada limite, permitindo deste modo distinguir as condições de transferência de massa que ocorrem na camada limite duma partícula localizada num meio estagnado (transporte meramente difusivo) das que ocorrem na camada limite duma partícula em suspensão num fluido ou na emulsão dum leito fluidizado (contribuição da difusão e da convecção) (Neves, D. dos S. F. das, 2007)

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{2r_c} \quad \text{Eq. 2.41}$$

Neste trabalho foi utilizado o modelo de cálculo apresentado por M. Coelho & Guedes de Carvalho (1988) *apud* Pereira, S. C. M., (2012), baseado na teoria do escoamento potencial, e que aparenta responder à realidade para uma ampla gama de caudais, dimensões de partículas de leito e de partículas reativas.

$$Sh = \frac{\varepsilon_{mf}}{\tau_e} \sqrt{4 + 0,576 \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right)^{0,78} + 1,28 \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right) + 0,141 \left(\frac{d_p}{2r_c} \right) \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right)^2} \quad \text{Eq. 2.42}$$

Para a reação que ocorre à superfície sólida de uma partícula de carbonizado, é possível escrever

$$(-r_A)_s = N_{Ar} S_e \quad \text{Eq. 2.43}$$

onde S_e é a superfície esférica de uma partícula de raio r_c . Por outro lado, o fluxo através da camada limite exterior das partículas pode escrever-se

$$S_e = \frac{3}{r_c \rho_c} \quad \text{Eq. 2.44}$$

A espessura da camada limite entre as partículas e o leito fluidizado é controlada pelo comportamento aerodinâmico do leito e das bolhas.

A equação do fluxo total numa partícula esférica é dada por

$$Q_A = N_{A_r} A_r \quad \text{Eq. 2.45}$$

e sabendo que

$$N_{A_r} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} = -k_c (C_{Ae} - C_{As}) \quad \text{Eq. 2.46}$$

podemos então integrar na Eq. 2.45, ficando

$$Q_A = -4\pi r_c^2 k_c (C_{Ae} - C_{As}) \quad \text{Eq. 2.47}$$

A equação pode igualmente ser traduzida pela seguinte igualdade

$$\int_{r_c}^{r_c + \delta_s} k_c \frac{dr}{r^2} = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} D_{AB} dC_A \quad \text{Eq. 2.48}$$

que, desenvolvendo o integral, irá resultar na Eq. 2.49

$$Q_A \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta_s}{r_c}} + 1 \right) = 2 r_c k_c (C_{As} - C_{Ae}) \quad \text{Eq. 2.49}$$

Não sendo possível exprimir a difusividade molecular na camada limite das partículas, é antes utilizado o número de Sherwood para exprimir a difusividade global (Eq. 2.41)

Assim, integrando na Eq. 2.43 as Eq. 2.44 e Eq. 2.46 fica

$$(-r_A)_s = k_c (C_{Ae} - C_{As}) \frac{3}{r_c \rho_c} \quad \text{Eq. 2.50}$$

E integrando a Eq. 2.41 na equação anterior, fica

$$(-r_A)_s = \frac{6ShD_{Am}}{(2r_c)^2 \rho_c} (C_{Ae} - C_{As}) \quad \text{Eq. 2.51}$$

Que, rearranjando fica a concentração de reagente A junto à interface sólida dada por

$$C_{As} = C_{Ae} - \frac{(r_A)_s}{\frac{6ShD_{Am}}{(2r_c)^2 \rho_c}} \quad \text{Eq. 2.52}$$

A concentração de CO na superfície externa das partículas foi determinado a partir da mesma equação, apenas considerando o facto de ele ser formado e não consumido

$$C_{Bs} = C_{Be} + \frac{(r_B)_s}{\frac{6ShD_{Bm}}{(2r_c)^2 \rho_c}} \quad \text{Eq. 2.53}$$

2.5.6 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ATRAVÉS DE CAMADA DE CINZAS

A conversão de sólidos carbonáceos é acompanhada em alguns casos pela formação de uma camada sólida de cinzas que naturalmente limita a transferência de massa e calor através das partículas reativas.

No presente estudo, dado que as partículas reativas (carbonizado) apresentam um baixo conteúdo de cinzas muito friáveis, admite-se que em leito fluidizado esta camada de cinzas é negligenciável (Pereira, S. C. M., 2012).

2.6 HIDRODINÂMICA DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

É possível encontrar na literatura vários modelos que, cada um dotado das suas complexidades e diferentes variáveis, descrevem o escoamento gasoso de um leito fluidizado em regime borbulhante. Não existe um modelo de leito fluidizado que possa ser aplicado de forma universal e global, sendo que cada modelo tem uma aplicação particular, cada um com prós e contras.

Uma equação de balanço mássico típica irá representar cada uma das fases consideradas pelo modelo em questão, sendo que é geralmente atribuído à fase de

emulsão um comportamento ideal de mistura perfeita (CSTR), enquanto é concedido à fase de bolha um comportamento ideal do tipo pistão (PFR).

Já foi realizado por Matos (1995), Neves, D. dos S. F. das, (2007) e Pereira, S. C. M., (2012) uma revisão bibliográfica dos diferentes modelos existentes na literatura, sendo que neste trabalho será apenas apresentado os modelos efetivamente utilizados.

Neste trabalho foi utilizado um modelo integral de duas fases, que se distingue pelos pressupostos tomados para o escoamento de mistura e para os modelos de reação química e de transferência de massa. O modelo teórico de gasificação de carbonizados com CO₂ segue o modelo de duas fases de Davidson & Harrison, devido sobretudo pela sua simplicidade.

2.6.1 VELOCIDADE E DIÂMETRO DAS BOLHAS DO LEITO

Foram realizadas várias correlações na literatura para estimar o crescimento de bolhas em leito fluidizado (Kunii and Levenspiel, 1991). O comportamento de um leito borbulhante é muito semelhante à de um líquido borbulhante de baixa viscosidade (Kunii and Levenspiel, 1991). O diâmetro da bolha define-se como o diâmetro de uma esfera com o mesmo volume de bolha e deve-se à geometria da placa de distribuição do reator, por onde o gás de fluidização é injetado no leito; à distância à placa de distribuição; e ao excesso de velocidade superficial praticado face ao necessário para a condição de mínima fluidização (Geldart, 1972 *apud* Pereira, S. C. M., 2012).

Neste trabalho foi utilizado o modelo de Darton, que determina o diâmetro da bolha em função da área do distribuidor (A_0) na zona $0 < z < z_m$, onde z_m é a altura na qual o tamanho máximo é atingido (Darton *et al.*, 1977 *apud* Froment and Bischoff, 1990)

$$d_b = \frac{0,54}{g^{1/5}} (u_s - u_{mf})^{2/5} (z + 4\sqrt{A_0})^{4/5} \quad \text{Eq. 2.54}$$

Para verificar se não era atingido um escoamento de bolhas do tipo *slug*¹, é utilizada a seguinte equação

¹ Um escoamento é do tipo *slug* quando as bolhas formadas no distribuidor crescem até igualar o diâmetro do leito.

$$\frac{z}{d_r} > 3,5 \left(1 - \sqrt{\frac{\pi d_r^2 N_0}{4}} \right) \quad \text{Eq. 2.55}$$

A velocidade de ascensão das bolhas é dada por (Kunii and Levenspiel, 1991)

$$u_b = u - u_{mf} + u_{br} \quad \text{Eq. 2.56}$$

Podem ser igualmente consideradas duas situações principais na velocidade de bolhas em leito fluidizado. A primeira corresponde à ascensão de uma bolha isolada, enquanto à segunda considera o diâmetro da bolha igual ao diâmetro do leito, tendo em consideração os efeitos da parede do reator na bolha. Contudo, num leito fluidizado borbulhante existe uma geração contínua de bolhas no leito, que podem interagir durante a ascensão (se forem muito próximas), podendo ocorrer assim o efeito de coalescência, e assim a Eq. 2.56 mostra-se como sendo a mais adequada.

2.6.2 PARÂMETROS DE UM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

2.6.2.1 FRAÇÃO DE CAUDAL SOB A FORMA DE BOLHAS

No modelo de duas fases é admitido que o caudal em excesso face ao necessário para criar a condição de mínima fluidização ocorre na forma de bolhas (Toomey and Jonhstone, 1952 *apud* Neves, D. dos S. F. das, 2007). Dessa forma, a fase de emulsão é atravessado por um caudal de gás equivalente a velocidade mínima de fluidização, cuja fração de caudal admitido ao leito é de $(1-\beta)$, em que β é a fração do caudal total que ocorre como bolha

$$\beta = \frac{u - u_{mf}}{u} \quad \text{Eq. 2.57}$$

Com u dado com a relação entre o caudal volumétrico total de gás e a secção do reator

$$u = \frac{G_v}{A_r} = \frac{G_m}{A_r} \frac{RT}{M_G P} \quad \text{Eq. 2.58}$$

2.6.2.2 VELOCIDADE DE MÍNIMA FLUIDIZAÇÃO

A velocidade mínima de fluidização é a velocidade superficial de gás necessária para atingir a condição de mínima fluidização do leito, i.e. a força de arraste do gás ascendente iguala o peso das partículas, podendo ser deduzida a partir da equação de Ergun

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad \text{Eq. 2.59}$$

Multiplicando a Eq. 2.58 por $\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2$ e dividindo por $(1-\varepsilon_{mf})$ obtém-se

$$\frac{1,75 \varphi_s}{1-\varepsilon_{mf}} \left(\text{Re}_{p,mf} \right)^2 + 150 \left(\text{Re}_{p,mf} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}} \quad \text{Eq. 2.60}$$

Onde $\text{Re}_{p,mf}$ é o Número de Reynolds da partícula para a velocidade mínima de fluidização, dado por

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \quad \text{Eq. 2.61}$$

Neste trabalho foi utilizado uma fração de vazios (ε_{mf}) de 0,55 e uma esfericidade (φ_s) de 0,86 para partículas de areia eólica. Visto que nestas condições o Número de Reynolds é muito pequeno ($\text{Re}_{p,mf} < 20$), o primeiro termo da Eq. 2.59, relativo a escoamentos a leitos fixos desaparece, ficando assim

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}} \quad \text{Eq. 2.62}$$

2.6.2.3 ALTURA DO LEITO NAS CONDIÇÕES DE MÍNIMA FLUIDIZAÇÃO

A altura do leito nas condições mínimas de fluidização foi determinada por

$$H_{mf} = \frac{m_p}{\rho_p A_r (1-\varepsilon_{mf})} \quad \text{Eq. 2.63}$$

A altura do leito nas condições atuais de fluidização, e considerando um diâmetro médio constante para as bolhas do leito, pode ser estimado com recurso a velocidade de ascensão das bolhas num leito fluidizado borbulhante (Eq. 2.56) e considerando o tempo com que as bolhas atingem o topo do leito a essa velocidade

$$t_H = \frac{H}{u_b} \quad \text{Eq. 2.64}$$

Nas condições de mínima fluidização é possível estabelecer uma equação para a expansão do leito, igualando o volume da expansão do leito ao volume de presente na fase bolha, devido à passagem de um determinado caudal de gás num espaço de tempo (t_H) (Pereira, S. C. M., 2012). Assim, pode-se usar a correlação de Darton (1979) *apud* Pereira, S. C. M., (2012) para determinar a altura do leito expandido (H) por um processo iterativo.

$$H = H_{mf} \left[1 + 2 \left(\frac{(u_0 - u_{mf})^{0.8}}{(gH_{mf})^{0.4}} \right) \left(\left(\frac{4A_0^{0.5} + H}{H_{mf}} \right)^{0.6} - \left(\frac{4A_0^{0.5}}{H_{mf}} \right)^{0.6} \right) \right] \quad \text{Eq. 2.65}$$

Onde A_0 é a área do distribuidor por orifício

$$A_0 = \frac{A_r - \left(N_0 \pi \frac{d_0^2}{4} \right)}{N_0} \quad \text{Eq. 2.66}$$

2.6.3 PERDA DE CARGA

A perda de carga através do reator inclui a perda através do distribuidor e a perda de carga através do leito, sendo que esta última é dada por, em condições de mínima fluidização

$$\frac{\Delta P_r}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad \text{Eq. 2.67}$$

2.6.4 PROPRIEDADES DAS BOLHAS EM LEITOS FLUIDIZADOS

A área interfacial das bolhas por unidade de volume das bolhas é dado por

$$a_b = \frac{6}{d_b} \quad \text{Eq. 2.68}$$

e a área interfacial local das bolhas por unidade de volume do leito é dada por

$$a = a_b \varepsilon_b \quad \text{Eq. 2.69}$$

A fração volumétrica do gás intersticial da emulsão relativamente a todo o leito (ε_d) pode ser determinada por

$$\varepsilon_d = (1 - \varepsilon_d) \varepsilon_{mf} \quad \text{Eq. 2.70}$$

E a fração total de vazios do leito (ε) através de

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_b \quad \text{Eq. 2.71}$$

2.6.5 COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE AS BOLHAS E A EMULSÃO

É necessário modelar a transferência de massa entre as fases de bolha e de emulsão, pois essas participam com intensidades diferentes na reação heterogénea do carbonizado, o que resulta num gradiente de concentração de gás reagente entre as duas regiões (fase de bolha e fase de emulsão). Existem na literatura vários modelos desenvolvidos, sendo que neste trabalho foi utilizado o modelo de Grace (1986).

$$k_{be} = \frac{u_{mf}}{3} \sqrt{\frac{4D_{AB}u_b}{\pi d_b}} \quad \text{Eq. 2.72}$$

Esta correlação apresenta valores intermédios e devido à sua simplicidade é bastante utilizado em trabalhos de modelação.

Foi igualmente definido um coeficiente de transferência de massa adimensional entre as fases bolha e a emulsão para todo o leito, ou número de renovações de bolha, dado por Grace (1986) *apud* Pereira, S. C. M., (2012)

$$X = \frac{k_m a_b \varepsilon_b H}{\beta u} \quad \text{Eq. 2.73}$$

2.6.6 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS REATIVOS EM LEITO FLUIDIZADO

A concentração de sólidos reativos, i.e. a massa de partículas de carbonizados por unidade de volume do leito fluidizado, é dada por

$$\omega_c = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})w_c \quad \text{Eq. 2.74}$$

onde w_c (massa de partículas de carbonizado por unidade de volume de sólidos totais) é dada por

$$w_c = \frac{m_c}{\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_p}{\rho_p}} \quad \text{Eq. 2.75}$$

2.7 MODELO ANALÍTICO INTEGRAL DE LEITO FLUIDIZADO DE DUAS FASES CSTR-PFR

Neste ponto será feito uma descrição do modelo matemático de leito fluidizado destinado a calcular a concentração local de um reagente gasoso. O modelo de reator de leito fluidizado que se apresenta neste trabalho foi desenvolvido a partir do modelo de duas fases de Davidson & Harrison (1963) (fase de emulsão num CSTR e fase bolha num PFR). Este modelo é deduzido a partir da Eq. 2.10 aplicada a cada uma das fases em condições de estacionaridade e mistura radial perfeita, considerando que a reação acontece apenas na fase de emulsão e que o caudal de entrada se reparte pela fase de emulsão igual à velocidade mínima de fluidização e que o restante se apresenta na fase bolha.

Considera-se ainda, que por virtude da ausência de sólidos, a fase bolha não existe reação química heterogénea, sendo que essa acontece apenas na fase de emulsão, onde ocorre o consumo de CO₂ e a formação de CO na camada limite externa das partículas de carbonizado.

Nestas circunstâncias, na fase de emulsão, a velocidade do escoamento da mistura gasosa considerada idêntica à velocidade de mínima fluidização, sendo dada por

$$(1 - \beta)u = u_{mf} \quad \text{Eq. 2.76}$$

A velocidade de escoamento do gás, u , na secção desimpedida às condições do reator (P,T) varia efetivamente em resultado do aumento do número de moles dado pela reação química

$$u = \frac{G_{out}}{A} \frac{RT}{P} \frac{1}{60} \quad \text{Eq. 2.77}$$

Em situações de mistura diluída este aumento é desprezável para efeitos do cálculo da velocidade.

2.7.1 MODELO INTEGRAL DE DESAPARECIMENTO DE CO_2

Assim, em respeito ao desaparecimento de A (com $A = \text{CO}_2$), temos

$$\beta u \frac{dC_{Ab}}{dz} + k_{be} a_b \varepsilon_b (C_{Ab} - C_{Ae}) = 0 \quad \text{Eq. 2.78}$$

e aplicando as seguintes condições fronteira

$$C.F. \begin{cases} z=0 & C_{Ab}(0) = C_{A0} \\ C_{Ae} = cst \end{cases} \quad \text{Eq. 2.79}$$

teremos então

$$\frac{dC_{Ab}}{C_{Ab} - C_{Ae}} = - \frac{k_{be} a_b \varepsilon_b}{\beta u} dz \quad \text{Eq. 2.80}$$

Integrando a Eq. 2.79, obtém-se a concentração de A nas bolhas em função da posição (z)

$$C_{Ab} = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) \quad \text{Eq. 2.81}$$

onde k_m é o coeficiente de transferência de massa médio para todo o leito. Vindo a concentração à saída da fase bolha

$$C_{AbH} = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \exp(-X) \quad \text{Eq. 2.82}$$

Com respeito à fase emulsão, a concentração de A determina-se através de

$$(1-\beta)u \frac{dC_{Ae}}{dz} + k_{be}a_b\varepsilon_b(C_{Ae}-C_{Ab}) + (-R_A)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.83}$$

Onde a velocidade de desaparecimento de A na emulsão está relacionada com a velocidade de reação de desaparecimento de A para todo o reator, dada por

$$(-R_A)_e = (1-\varepsilon_b)(-R_A) = \frac{G_{v0}C_{A0} - G_v C_A}{V_r} \quad \text{Eq. 2.84}$$

E assumindo a condição fronteira $C_{Ae}(0) = C_{A0}$.

Visto a emulsão estar em mistura perfeita, i.e. C_{Ae} constante, e integrando a Eq. 2.83 obtêm-se

$$(1-\beta)u(C_{Ae}-C_{A0}) + k_m a_b \varepsilon_b H C_{Ae} - k_m a_b \varepsilon_b \int_0^H C_{Ae}(z) dz + H(-R_A)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.85}$$

Integrando a Eq. 2.84 com a Eq. 2.80 pode-se concluir que

$$C_{Ae} = C_{A0} \frac{1-\beta \exp(-X)}{1-\beta \exp(-X) + \frac{H}{u}(-R_A)_e} \quad \text{Eq. 2.86}$$

A concentração de CO₂ à saída do reator resulta da mistura de gás que atravessa quer a fase de emulsão, quer a fase de bolha

$$C_{AH} = \beta C_{AbH} + (1-\beta)C_{Ae} \quad \text{Eq. 2.87}$$

2.7.2 MODELO INTEGRAL PARA A FORMAÇÃO DO CO

Para a modelação da formação de CO e fazendo $B=CO$, a velocidade intrínseca de reação é dada por

$$(r_B)_e = \frac{(R_B)_e}{\omega_c} \quad \text{Eq. 2.88}$$

Sendo que a velocidade global de reação $(R_B)_e$ é obtida por

$$(R_B)_e = \frac{G_{CO_out}}{Vr} \quad \text{Eq. 2.89}$$

com

$$G_{CO_out} = Gm_{M_out} y_{CO_out} \quad \text{Eq. 2.90}$$

Por outro lado, a concentração na fase bolha é dada por

$$\beta u \frac{dC_{Bb}}{dz} + k_{be} a_b \varepsilon_b (C_{Bb} - C_{Be}) = 0 \quad \text{Eq. 2.91}$$

que aplicando às seguintes condições fronteiras

$$C.F. \begin{cases} z=0 & C_{Bb}(0) = 0 \\ C_{Be} = cst \end{cases} \quad \text{Eq. 2.92}$$

irá ficar

$$\frac{dC_{Bb}}{C_{Bb} - C_{Be}} = -\frac{k_{be} a_b \varepsilon_b}{\beta u} dz \quad \text{Eq. 2.93}$$

Integrando vem

$$\ln(C_{Bb} - C_{Be}) - \ln(C_{Be}) = -\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z \quad \text{Eq. 2.94}$$

ficando

$$\frac{C_{Bb}}{C_{Be}} - 1 = -\exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) \quad \text{Eq. 2.95}$$

Assim

$$C_{Bb(z)} = C_{Be} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right)\right) \quad \text{Eq. 2.96}$$

e a concentração à saída do reator na fase bolha determina-se por

$$C_{BbH} = C_{Be} (1 - \exp(-X)) \quad \text{Eq. 2.97}$$

Para a fase de emulsão, com escoamento perfeitamente agitado, vem

$$(1 - \beta)u \frac{dC_{Be}}{dz} + k_{eb}a_b\varepsilon_b (C_{Be} - C_{Bb}) + (+R_B)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.98}$$

Dado que se trata de uma mistura perfeita, a Eq. 2.98 deverá escrever-se

$$(1 - \beta)u(C_{Be} - C_{B0}) + \int_0^H k_m a_b \varepsilon_b (C_{Be} - C_{Bb}) + H\omega_c (r_B)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.99}$$

Como neste caso temos $C_0 = C_{Be}(0) = 0$, podemos reorganizar a Eq. 2.99, ficando

$$(1 - \beta)uC_{Be} + k_m a_b \varepsilon_b H C_{Be} - k_m a_b \varepsilon_b \int_0^H C_{Bb}(z) dz + H\omega_c (r_B)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.100}$$

Substituindo a Eq. 2.96 na equação anterior, fica

$$(1 - \beta)uC_{Be} + k_m a_b \varepsilon_b C_{Be} \int_0^H \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) dz + H\omega_c (r_B)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.101}$$

Resolvendo o integral teremos então

$$(1 - \beta)uC_{Be} + \beta u C_{Be} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} H\right) \right] + H\omega_c (r_B)_e = 0 \quad \text{Eq. 2.102}$$

Rearranjando

$$C_{Be} \left[(1 - \beta)u + \beta u [1 - \exp(-X)] \right] = -H\omega_c (r_B)_e \quad \text{Eq. 2.103}$$

e assim fica

$$C_{Be} = -\frac{H}{u} \frac{1}{1 - \beta \exp(-X)} (R_B)_e \quad \text{Eq. 2.104}$$

A concentração à saída de CO será dada por

$$C_{BH} = \beta C_{BbH} + (1 - \beta) C_{Be} \quad \text{Eq. 2.105}$$

No modelo desenvolvido, é admitido que β seja constante ao longo do leito, i.e. é utilizado um valor médio calculado entre a entrada e a saída.

2.7.3 RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Tendo em conta as equações de fluxo apresentadas para a concentração de CO_2 desde à entrada e saída até à concentração ao nível da superfície das partículas, passando pelo leito fluidizado, a camada limite, e fazendo a retrosubstituição, pode escrever-se a equação das resistências como

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{[1 - \beta \exp(-X)] \frac{u}{H}} + \frac{(2r_c)^2 \rho_c}{6ShD_{AB}\omega_c} + \frac{1}{\eta k_1 \omega_c} \quad \text{Eq. 2.106}$$

Ou seja

$$R_4 = R_3 + R_2 + R_1 \quad \text{Eq. 2.107}$$

Esta equação permite perceber quais são os fatores limitadores à velocidade de reação de gasificação do carbonizado pelo CO_2 e permite determinar o conjunto de ηk_1 .

O fator de eficiência determina-se por um procedimento recursivo descrito por Matos (1995), obtendo-se assim a constante cinética de primeira ordem da reação heterogénea de gasificação do carbonizado pelo CO_2 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos, aplicações e metodologias utilizadas no estudo experimental das reações de gasificação de carbonizados com CO₂. Estas metodologias foram originalmente desenvolvidas por Matos (1995) no âmbito do estudo cinético das reações heterogéneas entre o NO e diferentes carbonizados e depois adaptada por Pereira (2012) ao estudo das reações heterogéneas do CO₂ com carbonizados de biomassa.

Inicialmente projetado para o estudo das reações heterogéneas do carbonizado com produtos de gasificação envolvendo os alcatrões (*tars*) e vapor de água, na sequência do decorrer dos ensaios preliminares usando CO₂, este estudo foi orientado para esclarecer o balanço ao carbono e não só apenas ao oxigénio, dado o facto de ser notório a formação de fuligem, procurando, por outro lado, desenvolver um modelo cinético mais elaborado para a reação do CO₂ com o carbonizado.

3.1 EQUIPAMENTO LABORATORIAL

Para a realização deste trabalho foi utilizado o equipamento concebido originalmente por Matos (1995), que foi alvo de melhorias e modificações para a realização deste trabalho. Encontra-se instalado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e compreende os seguintes componentes:

- O reator laboratorial de leito fluidizado de quartzo, aquecido através de um forno elétrico;
- A unidade de controlo da alimentação de gás e de aquecimento do forno (UCC 1), que permite controlar e monitorizar a mistura de gás alimentada ao reator;
- A unidade de distribuição aos analisadores (UCD1 e UCD2);
- O sistema automático de controlo e aquisição de dados.

A Figura 3.1 apresenta os componentes utilizados neste trabalho.

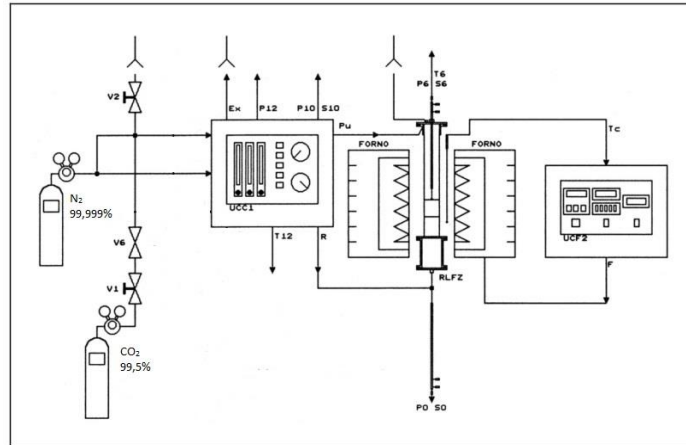


Figura 3.1 – Esquema do equipamento laboratorial utilizado (Fonte: adaptado de Matos, 1995)



Figura 3.2 – Esquerda: Reator tubular com leito; Meio: Garrafas de gás e forno elétrico; Direita: UCC 1

3.1.1 REATOR LABORATORIAL DE LEITO FLUIDIZADO

O reator laboratorial de leito fluidizado (RLFZ) é constituído por uma câmara de reação de quartzo de forma tubular com um diâmetro interno de 5 cm ($A_r = 19,6E-4 \text{ m}^2$) e 40 cm de altura útil. A base do reator é uma placa de distribuição de gás com 12 injetores ($A_0 = 1,6E-4 \text{ m}^2 \cdot \text{injetor}^{-1}$) que direcionam o caudal no sentido de escoamento ascendente, tendo-se usado um caudal de cerca de 3Lpm. A parte superior é constituída por uma placa que fecha a câmara de reação e que suporta as sondas de amostragem (monitorização da pressão, temperatura e com posição gasosa) e a alimentação do leito do reator e do carbonizado. Tendo em vista a captura das partículas de fuligem foi necessário dotar a exaustão do reator com um injetor de venturi alimentado com ar comprimido, de maneira a permitir a aspiração de partículas de fuligem para um filtro.

Legenda

- 1 - Tubo de quartzo
- 2 - Placa de distribuição
- 3 - Injectores
- 4 - Tubo de extensão
- 5 - Câmara de arrefecimento
- 6 - Placa de purga
- 7 - Placa de fundo
- 8 - Placa de topo
- 9 - Leito de partículas
- 10 - Tirante
- 11 - Mola de ajuste de aperto
- 12 - "stuffing box"
- 13 - Termopar
- 14 - Sonda de amostragem
- 15 - Tubo de exaustão
- 16 - Enchimento cerâmico
- 17 - Bloco cerâmico refractário
- 18 - Anel de borracha
- 19 - Anel de borracha
- 20 - Anel de amianto
- 21 - Circuito de água de arrefecimento

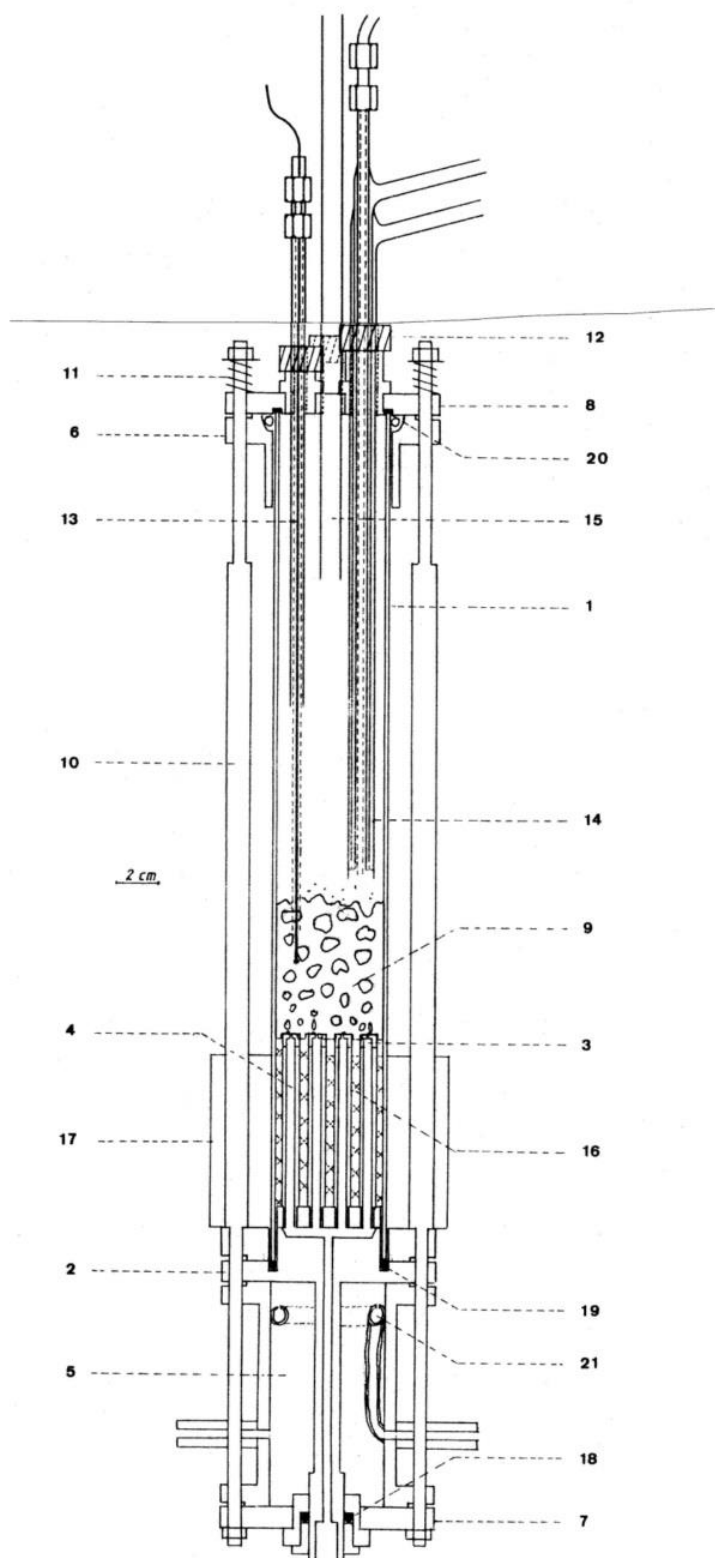


Figura 3.3 – Esquema do reator laboratorial de leito fluidizado (Fonte: Matos, 1995)

3.1.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS GASOSAS

As misturas gasosas reativas destinadas a alimentar o reator foram preparadas previamente através de uma unidade pneumática. Na sua preparação foram utilizadas garrafas de gases comprimidos puros de N_2 (ou Ar, consoante o caso) e de CO_2 , com o caudal regulado de maneira a obter o caudal e concentração de mistura necessária.

Uma vez obtida a mistura gasosa desejada, esta era monitorizada com recurso a dois rotâmetros e a dois caudalímetros (Honeywell 5104). A concentração dos gases da mistura da alimentação era ajustada com recurso a válvulas situadas nos redutores de pressão das garrafas e na UCC1 de maneira a manter a concentração pretendida entre a situação de *bypass* e o reator.

A mistura de alimentação preparada era monitorizada e depois encaminhada para *bypass* ou para o reator.

3.1.3 SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E ANÁLISE

O sistema de monitorização e análise das amostras gasosas incluía um conjunto de dois analisadores de concentração gasosa, com o objetivo de determinar a concentração da mistura gasosa quer de entrada do reator (*bypass*) quer de saída do reator, ou seja após contacto e reação com as partículas de carbonizados presentes no leito fluidizado às condições de temperatura estabelecidas para o estudo das reações heterogéneas ocorridas. Também faz parte do sistema de monitorização as sondas de amostragem que permitem aceder à medida da pressão em vários locais com um único sensor de pressão (Keller, modelo PA33), à leitura da temperatura em vários locais e à medida dos caudais em dois sensores de caudal mássico. Estes dispositivos sensores foram sujeitos a calibração prévia.

3.1.3.1 ANALISADOR DE CO_2

O analisador utilizado para a leitura da concentração de CO_2 foi um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR) da Analytical Development Corporation (ADC), modelo 1450 Luft de duplo feixe. As leituras foram realizadas numa gama de concentração de 25%.

3.1.3.2 ANALISADOR DE CO

O analisador utilizado para a leitura da concentração de CO foi um analisador automático SIGNAL modelo 2000 Luft de duplo feixe, por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR), funcionando numa gama de leitura de concentração de 10%.

3.1.4 SISTEMA DE CONTROLO AUTOMÁTICO E AQUISIÇÃO DE DADOS

A operação do reator, dos analisadores assim como a recolha dos dados obtidos em cada operação são obtidos através de um sistema automático. Este sistema é composto por um computador (sistema operativo MS-DOS) ligado a uma placa de aquisição e controlo de dados analógico-digital, interligado com *hardware* que fazia a obtenção dos dados obtidos.

A programação das tarefas foi realizado por um conjunto de 4 programas desenvolvidos e compilados em Quick Basic por Matos (1995). Esses programas, definidos mais em frente, eram encadeados numa ordem definida e permitiam controlar as diferentes variáveis dos ensaios, e.g. a temperatura do ensaio, o tempo de amostragem, etc. Os programas utilizados foram:

INICIO.BAS: programa de inicialização e identificação do ensaio, onde são definidas as variáveis relativas ao ensaio tais como o nome do ensaio, equipamento, massa e tipo de carvão, leito utilizado, reagentes, amostragem. Uma vez concluído, o controle do processo passa para o programa seguinte;

SELECT.BAS: programa de controlo da variável dependente principal (temperatura) que estabelece o valor dessa a partir de um plano de trabalho previamente definido, após a qual transfere o controlo do processo para o programa seguinte;

CONTRA.BAS: programa que faz a gestão do sistema, i.e. faz a amostragem dos locais de monitorização e apresenta os valores obtidos. Uma vez que é atingida um estado estacionário da temperatura inicia o programa seguinte:

AMOSTR.BAS: programa de monitorização da amostragem propriamente dita, com visualização dos dados obtidos e armazenagem desses em disco rígido. Apresenta os resultados nos pontos de amostragem previamente definidos. Uma vez o ensaio concluído, o controlo do processo é devolvido ao programa SELECT.BAS.

A Figura 3.4 esquematiza a hierarquia dos programas acima mencionados. Este “ciclo” é repetido o número de vezes que o número de temperaturas definidas anteriormente.

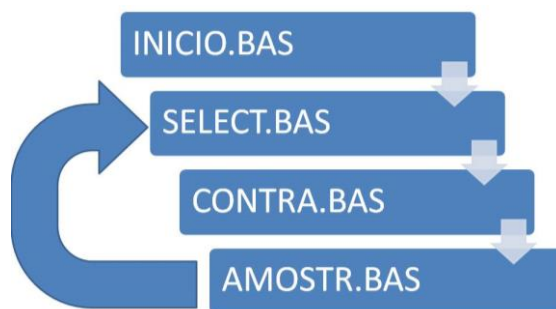


Figura 3.4 - Procedimento de operação e aquisição de dados

Os dados obtidos são registados em tempo real num ficheiro criado para o efeito (nome do ensaio.dat). Esses dados correspondem a ensaios de 2 min, que são recolhidos tanto em *bypass* como no reator, num total de 60 medidas em cada caso.

Para o estudo da emissão de fuligem e do *fouling* sobre a reação de gasificação de carbonizados com CO₂, optou-se pela realização de ensaios com duração de 14 min, sendo assim possível observar a conversão de CO₂ ao longo do tempo.

3.2 PREPARAÇÃO, CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO

De maneira a obter resultados os mais fidedignos possíveis, procedeu-se à calibração dos sensores e analisadores utilizados na realização do procedimento prático. Entre eles inclui-se os caudalímetros mássicos de gás e os analisadores utilizados. Foi verificado também a configuração do *software* utilizado na realização dos ensaios.

3.2.1 PREPARAÇÃO E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA

As atividades necessárias à articulação e preparação do sistema incluíram a montagem do reator, a instalação do equipamento auxiliar de controlo e a preparação das misturas gasosas de reação. O agrupamento das operações de preparação do sistema analisador inclui a ligação pneumática entre as várias unidades do sistema analisador e do sistema reacional, a instalação e ligação das sondas de amostragem e termopares e a ligação dos sinais de saída dos analisadores ao sistema de aquisição automática de dados. A articulação do sistema reacional ao sistema analisador inclui a instalação de um número de sondas de amostragem de gás e de termopares adequado e ainda a ligação da UCC1 ou UCC2 ao sistema de comando automático.

Era também necessário verificar a ligação e verificação do sistema de circulação de água de arrefecimento das sondas e a instalação de dispositivos de isolamento térmico com recurso a fibra cerâmica.

3.2.2 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO

Os procedimentos de calibração dos equipamentos são um passo necessário, fundamental e obrigatório para assegurar uma operação fiável do sistema, assim como segurança para poder tratar com segurança os resultados obtidos pelo equipamento laboratorial. Foram realizadas as calibrações aos caudalímetros e analisadores de gases.

3.2.2.1 FUNCIONAMENTO E CALIBRAÇÃO DOS CAUDALÍMETROS

O caudal de gás de mistura fornecido na alimentação do reator é de extrema importância, devendo ser conhecido com o maior rigor possível. O caudal de gás alimentado ao reator de leito fluidizado utilizado situa-se entre os 2 e 3 l·min⁻¹.

Neste trabalho, a monitorização dos caudais de gás foi realizada através da utilização de sensores de caudal mássico, cuja descrição de funcionamento pode ser encontrado em Matos and Silva Ferreira (2010).

O equipamento laboratorial fez uso de dois caudalímetros mássicos, um destinado à medição do caudal mássico de CO₂ (OMROM D6F) e o outro para a medição do caudal mássico da mistura atual (AWM5101 VN).

A calibração consiste em estabelecer uma relação entre o volume (Vol) que atravessa o caudalímetro, o tempo (t) e o *output* (V) apresentado por esse. O caudal volumétrico é dado por

$$G_v = \frac{Vol}{t} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Adicionando a temperatura (T) e a pressão absoluta (P), é possível determinar o caudal mássico recorrendo a equação dos gases perfeitos

$$PG_v M_G = G_m RT \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde M_G é a massa molar da mistura e R a constante dos gases perfeitos.

O *output* do sensor de caudal depende ainda da composição do gás, pelo que é necessário determinar fatores de resposta específicos, permitindo assim generalizar a utilização do caudalímetro. Utilizando o exemplo de Matos and Silva Ferreira, (2010), o fator de resposta de um gás *i* relativo ao N₂ (utilizado aqui como gás de referência) pode ser calculado a partir de uma única calibração aplicada a ambos os gases *i* e ao N₂. Assim, o caudal mássico do gás *i* é dado por

$$G_{mi} = G_{mN_2} \frac{f_{i,N_2}}{f_{N_2,N_2}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde f_{i,N_2} é o fator de resposta do gás *i* em relação ao azoto. Por convenção, é possível atribuir um valor igual a unidade para o fator de resposta do azoto ($f_{N_2,N_2}=1$). Assim, e para o mesmo *output* dado pelo caudalímetro, o fator de resposta de um gás *i* em relação ao azoto pode ser obtido pela razão entre o caudal mássico do gás *i* e o caudal mássico de N₂

$$f_{i,N_2} = \frac{G_{mi}}{G_{mN_2}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Se for necessário determinar o caudal mássico de um gás *k*, é possível utilizar o fator de resposta do gás *i*, utilizando a expressão

$$G_{mk} = G_{mi} \frac{f_{k,N_2}}{f_{i,N_2}} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde f_{k,N_2} corresponde ao fator de resposta do gás *k* em relação ao azoto.

Para determinar o caudal mássico de uma mistura gasosa, é necessário considerar o fator de resposta global da mistura (Matos and Silva Ferreira, 2010), visto que o caudalímetro irá interpretar este caudal de mistura como sendo um caudal de gás de referência usado (nesse caso, azoto). O fator de resposta global depende da fração molar de cada componente na mistura, assim como do fator de resposta de cada elemento em relação ao azoto. Assim, o caudal mássico de referência da mistura será dado por

$$G_{mN_2} = \sum G_{mi,N_2} \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde o caudal mássico do componente *i* da mistura pode ser escrito em ordem ao seu fator de resposta, neste caso

$$G_{mi,N_2} = G_{mi} \frac{1}{f_{i,N_2}} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Ao relacionar a fração mássica de uma mistura i (w_i) através de

$$w_i = \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad \text{Eq. 3.8}$$

e sabendo que

$$G_{mi} = G_{mM} w_i \quad \text{Eq. 3.9}$$

então

$$G_{mi} = G_{mM} \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Tendo em conta a massa molar da mistura

$$M_g = \sum y_i M_i \quad \text{Eq. 3.11}$$

É possível escrever a equação 3.10 da seguinte forma

$$G_{mN_2} = G_{mM} \frac{1}{M_G} \sum \left(\frac{y_i M_i}{f_{i,N_2}} \right) \quad \text{Eq. 3.12}$$

e assim o fator de resposta global pode ser determinado por

$$\Phi_{M,N_2} = \frac{M_G}{\sum \frac{y_i M_i}{f_{i,N_2}}} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Por consequência, o caudal mássico de uma qualquer mistura gasosa de composição conhecida pode ser calculado por

$$G_{mM} = G_{mN_2} \Phi_{M,N_2} \quad \text{Eq. 3.14}$$

3.2.2.2 CALIBRAÇÕES REALIZADAS AOS CAUDALÍMETROS

Foram realizadas as calibrações dos caudalímetros OMROM D6F com CO₂ e do caudalímetro AWM5101 VN utilizando N₂. Para a realização da calibração foram utilizadas garrafas de gases puros a uma pressão manométrica de 0,2 bar e temperatura média de 25°C e utilizando como calibrador um contador de gás húmido.

O modelo da curva de calibração de um determinado caudalímetro é obtido usando uma regressão. No caso do caudalímetro Honeywell para o N₂ foi utilizado um modelo de regressão linear dado por

$$G_m = a_0 + a_1 V \quad \text{Eq. 3.15}$$

No caso do caudalímetro Omrom destinado ao CO₂ foi utilizado um modelo de regressão polinomial de segundo grau dado por

$$G_m = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad \text{Eq. 3.16}$$

Na Tabela 3.1 encontram-se tabelados os parâmetros de regressão para cada caso.

Tabela 3.1 - Parâmetros de regressão dos caudalímetros

Caudalímetro	a ₀ (g.min ⁻¹)	a ₁ (g.min ⁻¹ .Volt ⁻¹)	a ₂ (g.min ⁻¹ .Volt ⁻²)
Honeywell (N ₂)	1,324922	1,447721	-
Omron (CO ₂)	-0,01681238	-0,07014354	0,094653594

3.2.2.3 MEDIÇÃO E CALIBRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GASOSA

A calibração de um analisador automático de gases consiste no conjunto de procedimentos a que é necessário submeter o aparelho de maneira a poder associar a sua resposta (indicação digital ou analógica, saída analógica em tensão) à concentração de uma mistura gasosa. A calibração é realizada pelo acerto sequencial do ZERO do aparelho através da utilização de um gás puro (neste caso em particular N₂) e de um valor fixo de concentração conhecida (SPAN ou CAL) utilizando uma ou mais misturas

gasosas de concentrações conhecidas. Se a resposta do aparelho for linear, é apenas necessário uma mistura; se não o for é necessário dispor de várias misturas ou de um sistema de diluição.

A calibração deve ser realizada com o aparelho quente e nas condições de serviço. A exaustão das correntes gasosas que atravessam os analisadores deve ser efetuada à pressão atmosférica.

Os procedimentos de calibração dos analisadores foram feitos recorrendo a misturas de concentração conhecida e usado o programa CALIBR. A resposta do analisador de CO é linear, sendo que a reta de calibração pode ser obtida pela equação

$$C_j = a_0 + a_1 V_j \quad \text{Eq. 3.17}$$

A resposta do analisador de CO₂ é de segundo grau. Assim, foi necessário realizar uma regressão polinomial de segundo grau utilizando o programa REGMUL, obtendo assim a curva de regressão desejada, tendo a seguinte forma

$$C_j = a_0 + a_1 V_j + a_2 V_j^2 \quad \text{Eq. 3.18}$$

Não é invulgar a existência de deriva do SPAN e do ZERO ao longo do tempo, pelo que é necessário proceder ao ajuste diário usando os potenciômetros dos analisadores, podendo assim manter as equações de calibração. Essa instabilidade estava relacionada com a pressão atmosférica, que se sabe afetar a concentração total gasosa. Na Tabela 3.2 estão apresentados os valores de regressão obtidos e utilizados na calibração dos analisadores.

Tabela 3.2 - Parâmetros de regressão dos analisadores

Analizador	a ₀ (%)	a ₁ (%.Volt ⁻¹)	a ₂ (%.Volt ⁻²)
ADC (0-25% CO ₂)	-0,2154603	0,1892190E+01	0,4653594E-01
SIGNAL (0-10% CO)	0,01719010	0,9377233E+00	-

3.2.2.4 MEDIÇÃO DA TEMPERATURA

A temperatura nos diferentes pontos de interesse foi medida com recurso a termopares. A determinação da temperatura necessita da força eletromotriz gerada pelo termopar em relação à temperatura de junção fria. Esta relação vem tabelada para cada tipo de termopar. No presente caso foi usada termopares de tipo K embainhados, ligados através de cabo compensado, a uma placa eletrónica de amplificação de sinal e multiplexagem.

3.2.2.5 MEDIÇÃO DA PRESSÃO

O sensor de pressão utilizado (KELLER-PA33) é um sensor de pressão absoluta e portanto sensível à pressão atmosférica. A curva de regressão é linear foi determinada por Matos (1995), não se verificando a necessidade de proceder a sua alteração, por comparação com as observações meteorológicas da pressão atmosférica dadas pela torre meteorológica do departamento de física da Universidade de Aveiro (site: http://torre.fis.ua.pt/data_stations.asp).

3.3 REAGENTES GASOSOS

No caso da gasificação de carbonizados com CO_2 , a mistura gasosa reativa foi preparada através da mistura de um gás inerte (gás de arraste), neste caso azoto puro proveniente de uma garrafa de aço com a especificação N50 (ou seja grau de pureza de 99,999%), com um gás reativo contendo CO_2 , proveniente de uma garrafa de aço com a especificação N25 (ou seja grau de pureza 99,5%). Após descarga através de redutores de pressão em dois estágios de forma a que se mantivesse estável e constante a pressão de saída independentemente da pressão do gás no interior da garrafa, estes gases foram então misturados de maneira a obter uma concentração entre 1% e 20% de CO_2 em N_2 .

A preparação de misturas reativas contendo vapor de água é realizada fazendo borbulhar uma corrente de gás de arraste N_2 puro em água líquida à uma temperatura bem definida por recurso a um vaso termoestatizado. Assumindo como pressuposto que o borbulhamento ocorre em condições de equilíbrio, é possível calcular a pressão parcial de vapor de água da mistura gasosa que atravessa o vaso termoestatizado, admitindo que se encontra em equilíbrio com a pressão de vapor de saturação de vapor de água à

temperatura do vaso com recurso a expressão de regressão proposta por Matos & Pereira (2010)

$$p_s = \exp\left(a_0 + a_1T + a_2\left(\frac{1}{T}\right) + a_3T^2 + a_4T^3\right) \quad \text{Eq. 3.19}$$

Em que T (K) e p_s (bar). Na Tabela 3.3 encontram-se tabelados os coeficientes da equação 3.19.

Tabela 3.3 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água, p_s (bar)

a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	Gama (K)	R ²
0,2251156E+02	-0,2029054E-01	- 0,6333500E+04	0,1587325E-04	-0,3161718E-08	273 - 625	0,9999

A composição da mistura gasosa expressa em termos da fração molar é calculada através de

$$y_v = \frac{p_s}{P} \quad \text{Eq. 3.20}$$

Em que P é a pressão absoluta a que o processo de vaporização se desenrola.

3.4 CARBONIZADOS

Os carbonizados ensaiados foram obtidos a partir de carvão vegetal comercial com origem em biomassa da espécie *Quercus*. O material utilizado foi o mesmo que o de Pereira (2012). Nesta secção será apresentada a preparação das amostras, assim como as diferentes características físicas e químicas do carbonizado utilizado.

3.4.1 PREPARAÇÃO E TRATAMENTO PRÉVIO

Numa primeira fase, o carvão vegetal foi triturado manualmente, com recurso a um martelo e uma placa de metal, sofrendo posteriormente uma trituração em moinho com uma placa de separação de 6 mm. De seguida, o material triturado foi separado por gamas de granulometria com recurso a peneiros *Retch* de malha quadrada de aço, obtendo 8 classes granulométricas entre 2400 µm e 180 µm. Na Figura 3.5 encontra-se a

massa de material em cada granulometria. O material de cada classe foi guardada em sacos plásticos fechados.

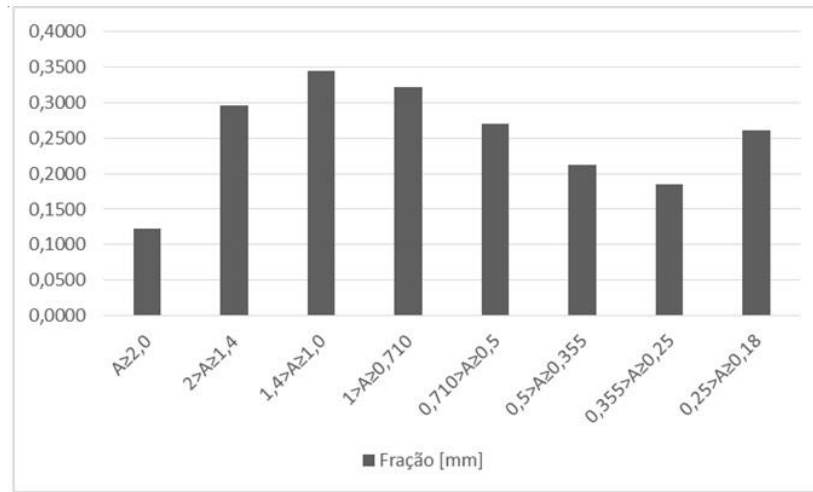


Figura 3.5 - Massas obtidas das diferentes classes granulométricas

Antes da realização de um ensaio retirava-se uma quantidade adequada de material e procedia-se a sua desvolatilização num forno tubular de quartzo, primeiro a 600°C durante 10 min e de seguida a 900°C durante 15 min, na presença de gás inerte. Após arrefecimento, a amostra era novamente crivada dado sofrer uma redução de diâmetro e massa durante a desvolatilização e guardada em caixa estanque à humidade. Antecedendo o ensaio, cada amostra era novamente aquecida a 600°C durante 15 min em gás inerte antes de ser colocado no reator.

Tal como aconteceu com Pereira (2012), a maceração das amostras pelo moinho fez obter partículas de tamanho irregular mas de formato arredondado, ocorrendo assim gamas contínuas de dimensões, mas separáveis por gamas granulométricas. Assim, foi necessário diâmetros representativos para cada granulometria. Esses diâmetros foram obtidos pela seguinte equação

$$d_{mw} = \left(\frac{\sum_{n=1}^m g_i (dp_i + dp_{i-1})^{nm+nw-3}}{\sum_{n=1}^m g_i (dp_i + dp_{i-1})^{nw-3}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 3.21}$$

Sendo $m=2$ e $w=0$ para o diâmetro d_{20} , e $m=3$ e $w=0$ para d_{30} .

A esfericidade das partículas (ϕ) é o fator que relaciona a área superficial de uma partícula esférica de mesmo volume e a área superficial da partícula. Se a partícula for

esférica, a sua esfericidade será de 1. Para partículas não esféricas será sempre menor que 1. A esfericidade das partículas de carbonizado (ϕ_c) foi assumida como sendo 0,80 por serem partículas relativamente arredondadas.

3.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO IMEDIATA E ELEMENTAR

A análise imediata consiste sobretudo na determinação ponderal da humidade e do teor de cinzas. Esta caracterização foi realizada por Pereira (2012), tendo seguido as normas técnicas europeias CEN\TS 14774-1:2004 (E) e CEN\TS 14775:2004 (E).

A análise elementar refere-se a razão dos seus macroatomos (carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre). Utilizou-se a caracterização realizada por Matos (1995) por ter sido realizada num material semelhante. Os resultados das análises imediatas e elementares encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Caracterização elementar e imediata do carbonizado ensaiado (Fonte: adaptado de Pereira, S. C. M., 2012 e Matos, M. A. A. de, 1995).

Análise Elementar [% BS]					Análise Imediata [%]		
C	H	O	N	S	Hs [% btq]	Cz [% bssc]	Carbono fixo [% bs]
87,5	0,55	-	1,08	-	9,0	5,7	85,3

Nota: As análises foram realizadas sobre partículas com granulometrias inferiores a 0,25 mm. Hs – humidade (280°C), Cz – cinzas (750°C); btq – base tal e qual; bs – base seca; bssc – base seca sem cinzas.

As cinzas foram igualmente alvo de uma análise elementar realizada instrumentalmente em laboratório recorrendo à técnica de fluorescência (ver Pereira, 2012). Os compostos presentes nas cinzas são geralmente óxidos de diferentes compostos, maioritariamente CaO (Figura 3.6). Os elementos químicos maioritários são o Ca, O, K, Mg e P, além de outros elementos minoritários.

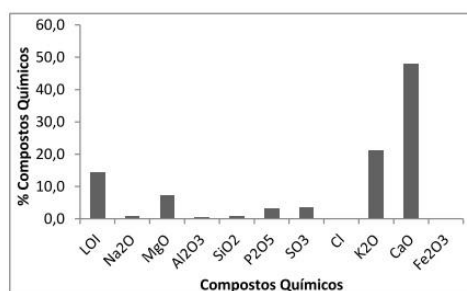


Figura 3.6 – Compostos químicos presentes nas cinzas de carvão (Fonte: Pereira, S. C. M., 2012)

3.4.1.2 POROSIDADE, DENSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL

O carvão vegetal utilizado é um material bastante poroso, consequência de ter sido originado a partir de uma estrutura de madeira. A densidade aparente e a densidade verdadeira são valores importantes do ponto de vista de reação química, a partir do qual se pode calcular a porosidade.

A área BET é uma medida que se baseia no modelo teórico desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores (Figueiredo and Ribeiro, 2007). É determinada a partir da quantidade de gás adsorvido necessário para cobrir a superfície interna e externa com uma camada monomolecular de uma massa de partículas conhecida, sendo determinada por

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad \text{Eq. 3.22}$$

Onde n_m^a é a capacidade da monocamada (mol/g), N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m a área ocupada por uma molécula de adsorvido. Este valor é de $0,162 \text{ nm}^2$ para o azoto à temperatura de saturação (77 K) e à pressão de 1 atm, o gás mais utilizado nessas determinações.

Pereira (2012) determinou os valores das propriedades referidas acima com base na bibliografia (Tabela 3.5)

Tabela 3.5 - Porosidade, densidade e área superficial dos carbonizados (Fonte: adaptado de Pereira, S. C. M., 2012)

Carbonizado vegetal	
Densidade aparente [kg.m-3]	737
Densidade verdadeira [kg.m-3]	1853
Porosidade [%]	60,2
Área específica superficial (BET) [m ² .g-1]	11

3.4.1.3 DISTRIBUIÇÃO DE DIMENSÃO DE POROS

A técnica da análise da porosidade por mercúrio é utilizada para determinar a porosidade total de uma partícula por um lado, e definir a estrutura de macroporos (poros com diâmetro superior a $0,050 \text{ } \mu\text{m}$) presentes por outro. O método consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão hidrostática aplicada

(Figueiredo and Ribeiro, 2007). Assim, à medida que se aumenta a pressão o mercúrio entra em poros de raio cada vez mais pequenos, até atingir um máximo.

É possível presumir a porosidade total de uma partícula ao dividir o volume de mercúrio de intrusão (equivalente ao volume de vazios) pela densidade aparente (Matos, 1995). Foi atribuído por Matos (1995) uma porosidade de mercúrio de 58,8% num carvão vegetal com a mesma origem.

3.4.1.4 MORFOLOGIA (ANÁLISE SEM) E COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL (ANÁLISE EDS)

A avaliação da superfície externa em termos texturais e estruturais de partículas reativas é realizada a partir das interações de radiações ou partículas com a superfície do sólido, mediante a utilização de partículas ou eletrões. Essas medidas são realizadas em condições de vácuo ou mesmo ultra alto vácuo, de maneira a evitar o mais possível possíveis interferências.

A microscopia de varrimento SEM (*Scanning Electron Microscope*) permite obter uma visão sobre o aspeto exterior de uma partícula, i.e. a topologia externa da partícula. Este tipo de análise permite estudar a localização da reação com CO₂ e a facilidade de acesso desse mesmo gás ao interior das partículas. Foi realizada por Pereira (2012) uma análise SEM à partículas de carbonizado antes e depois de sofrerem uma gasificação com CO₂. Essa análise foi completada por uma espectroscopia de EDS (*Energy – Dispersiv – Spectroscopy*) que permite a análise elementar e a caracterização química do carbonizado e das suas cinzas.

Nas Figura 3.7 a) e b) estão apresentados os resultados da análise SEM efetuada em partículas de carbonizado de granulometria 2000-2800 µm antes de sofrerem gasificação, que realçam a alta porosidade do material.

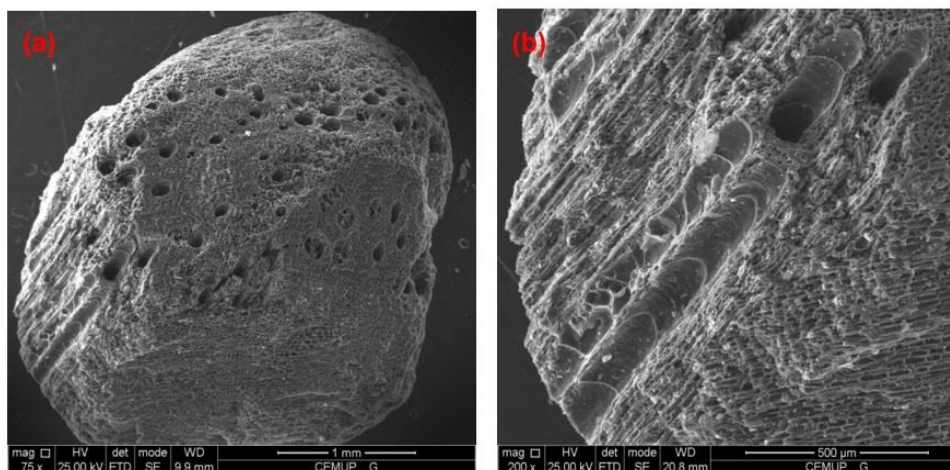


Figura 3.7 - Análise SEM de uma partícula de carbonizado antes de sofrer gasificação (Fonte: Pereira, S. C. M., 2012)

A análise EDS permitiu identificar os elementos com maior presença numa partícula de carbonizado. Esses elementos encontram-se tabelados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Elementos químicos presentes na partícula de carbonizado antes de sofrer gasificação (Fonte: adaptado de Pereira, S. C. M., 2012)

Elementos químicos [% atômica]							
C	O	Mg	Si	P	K	Ca	Soma
91,29	7,6	0,14	0,06	0,1	0,36	0,46	100,01

3.4.2 LEITO

Neste trabalho foi utilizada sílica (areia) como leito, por já se encontrar disponível em classes granulométricas e por ser um material inerte.

As propriedades do leito com maior relevância para este estudo são a densidade, o tamanho das partículas, a composição química, o tamanho das partículas (diâmetro médio de Sauter d_{12}), a fração de vazios interparticulares, a capacidade calorífica e a condutividade térmica. Na Tabela 3.7 estão apresentados os parâmetros mais importantes considerados neste estudo.

Tabela 3.7 - Propriedades do enchimento do leito de partículas

Tipo de enchimento	Massa volúmica [kg.m ⁻³]	Porosidade em mínima fluidização (X _c)	Diâmetro superior [μm]	Diâmetro inferior [μm]	Diâmetro médio de Sauter (d ₁₂) [μm]
Areia	2650	0,55	355	250	212

O leito utilizado foi preparado a partir de areia eólica por Pereira (2012). Trata-se de um material muito inerte e constituído em grande parte por sílica. Foram utilizados 150 g de leito, perfazendo assim 5 cm de altura de leito. A granulometria utilizada situava-se entre 355 e 250 μm e apresentava uma esfericidade (ϕ_s) de 0,86 (Yang, 2003).

3.5 METODOLOGIA DE ENSAIO LABORATORIAL

As condições de ensaio do reator de leito fluidizado (temperatura, concentração gasosa, massa e diâmetro de carbonizado) seguem a metodologia desenvolvida por Matos (1995), procurando condições isotérmicas de massa e diâmetro de carbonizado constantes, próximas de condições de estado estacionário.

3.5.1 OPERAÇÃO DO SISTEMA PARA AS REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO COM CO₂

Para a realização dos ensaios, o reator de leito fluidizado de quartzo era posicionado verticalmente no interior do forno elétrico e depois isolado com material cerâmico para minorar as perdas de calor. Em seguida era instalada a instrumentação: termopares, sonda arrefecida de gás e estabelecida as ligações de gás e de água de arrefecimento. A monitorização da temperatura era realizada através de três termopares, dois situados dentro do forno entre o reator e a resistência de aquecimento para controlo e aquisição de dados e um termopar dentro do reator, a cerca de 1 cm abaixo do nível superior do leito.

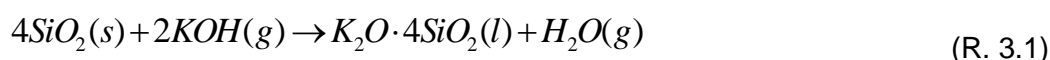
Antes de se proceder ao aquecimento do sistema era necessário ligar o sistema de arrefecimento, fazendo passar um caudal de água corrente na sonda de amostragem, destinada a efetuar o “quenching” dos gases à saída do leito e para arrefecer a zona inferior do reator onde se localiza a vedação inferior do leito fluidizado.

O aquecimento do reator era efetuado até aos 930 °C, passando por esse um caudal de gás inerte (N₂). Durante o aquecimento era verificado a calibração dos analisadores e preparava-se o caudal de alimentação.

Quando o reator estava perto de atingir a temperatura de 930 °C, era introduzido dentro deste a amostra de carbonizado a ensaiar com uma massa e granulometria conhecida através do orifício destinado a sonda de amostragem na placa superior do reator, com o auxílio de um funil de vidro. Uma vez colocada a amostra posicionava-se a sonda de amostragem, 5 cm acima do leito. A massa de carbonizado, já desvolatilizada, era pesada antes de cada ensaio, apresentando uma massa compreendida entre 4,5 e 5 g. Todo esse procedimento foi repetido para as diferentes granulometrias a ensaiar.

Depois de realizados os ensaios a todas as temperaturas e concentrações pretendidas, era necessário proceder a eliminação da carga de carbonizados. Esse procedimento era realizado através da combustão a alta temperatura (cerca de 780 °C) do carbonizado, substituindo o gás inerte de arraste por ar comprimido da rede. Depois de todo o carbonizado ser oxidado era dado início a um novo ensaio.

Depois de realizados cerca de 4 ensaios com o mesmo leito, revelou-se necessário proceder-se à respetiva substituição devido à composição química das cinzas do carbonizado e do leito de base siliciosa. O carbonizado é de origem vegetal, pelo que contém potássio na sua composição. A temperaturas superiores a cerca de 800 °C, os óxidos de potássio que se libertam durante a combustão do carbonizado reagem com a sílica à superfície das partículas, dando origem à formação dos denominados eutéticos, através da reação



Estes eutéticos têm a particularidade de fundir a temperaturas da ordem dos 750 °C, ocasionando problemas de fluidização, que vão sendo acrescidos à medida que se acumulam os referidos eutéticos na superfície (Elled, Åmand and Steenari, 2013).

Depois de efetuados todos os ensaios programados, o arrefecimento do forno era realizado desligando a unidade de controlo do aquecimento do forno, mantendo a água de arrefecimento a circular através da sonda de amostragem e do reator enquanto necessário até atingir a temperatura ambiente.

3.5.2 CONDIÇÕES DE ENSAIO LABORATORIAL

Na realização de cada ensaio, era especificado as condições do ensaio (razões molares do gás de alimentação, granulometria da amostra de carbonizado) com recurso ao programa INICIO.BAS.

Nas mesmas condições (granulometria, temperatura), o leito fluidizado era alimentado com uma mistura gasosa de diferentes concentrações (5%, 10% e 20% de CO₂) em azoto. A mistura era preparada com recurso aos rotâmetros colocados na UCC1, no qual foram realizados os ajustes necessários para a obtenção do caudal e concentrações desejadas; em paralelo o caudal era medido em medidores de caudal mássico de gás (gas mass flow meters – GMFM). Os caudais de alimentação variavam entre 2,5 e 3 l·min⁻¹ (PTN). Foi observada uma diferença de pressão entre a situação de *bypass* e o reator, situação que foi corrigida através de uma válvula de perda de carga para ajuste da pressão que controlava e mantinha a pressão de alimentação em 0,2 bar.

Os ensaios de gasificação decorreram a temperatura constante, compreendidas entre os 930 e os 580 °C.

3.5.3 SIMPLIFICAÇÕES PARA VALIDAR O MODELO MATEMÁTICO

Para o decorrer do trabalho laboratorial, foram assumidas simplificações, nomeadamente:

- A operação em estado estacionário do reator de leito fluidizado foi considerada apenas para um curto período de tempo após o início do ensaio, i.e. logo após ocorrer contacto entre os reagentes e o carbonizado, com o objetivo de manter uma concentração de produtos constante e um consumo de carbonizado insignificante, de forma a alterar da menor forma possível a massa da amostra;
- As condições de transferência de calor asseguram que a reação decorrem isotermicamente, mantendo as partículas e o leito sensivelmente a mesma temperatura, apesar das reações estudadas serem endotérmicas.

3.6 ESTUDO DOS FENÓMENOS DE FORMAÇÃO DE FULIGEM

No decorrer do estudo experimental de gasificação com CO₂, foi evidente a existência do fenómeno de formação de fuligem (*fouling*) aliás já identificado em trabalho anterior. Tendo em vista avaliar o contributo deste fenómeno para o balanço mássico ao carbono,

foram concebidos uma série de ensaios tendo em vista caracterizar a respetiva relevância e incidência ao longo do tempo, para diferentes temperaturas e diferentes concentrações de agente de gasificação. Assim, foram realizados ensaios de 14 min a diferentes temperaturas (930°C, 905°C, 880°C, 820°C, 780°C) de maneira a observar a ocorrência desses fenómenos em função da temperatura. Estes ensaios foram realizados utilizando três concentrações de CO₂, 5%, 10% e 20%, em N₂, para cada temperatura considerada. Foi igualmente utilizada a mesma granulometria, 710-1000 µm, para todos os ensaios e manteve-se a mesma pressão (atmosférica).

Para efeitos de controlo, foi ainda realizado uma série de ensaios apenas com gás inerte, i.e. 100% de N₂, para cada temperatura, e um outro ensaio utilizando antracite como material a ensaiar.

3.6.1 EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM

Ao contrário da primeira série de ensaios, nestes ensaios procurou-se captar todas as partículas de fuligem. Para o efeito foi instalado um filtro e um venturi para aspirar o excesso de gases. Foram utilizados filtros Schleicher & Schuell de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro, que eram colocados à saída do reator, numa linha de aspiração que garantia a recolha da totalidade do gás com que o reator era operado

3.6.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIO E MEDIÇÕES EFETUADAS

Nestes ensaios, o material a inserir no reator foi preparado na mesma forma que no ponto 3.3.2.1, sendo colocado uma massa compreendida entre 4,5 e 5 g de carbonizado. A medição foi realizada numa balança com 5 casas decimais. Antes do ensaio era medido igualmente a massa do filtro a utilizar para a recolha da fuligem. Os filtros foram secos previamente numa mufla a 105°C e conservados num exsiccador até à utilização.

Uma vez o ensaio realizado, o filtro era pesado a fim de determinar a massa de fuligem recolhida. Também era recolhida, com auxílio de um pincel, a fuligem depositada na sonda de amostragem dos gases e pesada. Não foi possível recolher, e portanto determinar, a fuligem depositada no interior do tubo de suporte da sonda do filtro.

A fim de recolher o carbonizado remanescente no reator, era necessário esperar que o reator arrefecesse até à temperatura ambiente durante um período de cerca de 10 horas (uma noite) fazendo passar um caudal de gás inerte pelo reator de forma a evitar a

oxidação do carbonizado. Assim no dia seguinte o leito e as partículas do reator eram recolhidos e em seguida separados manualmente.

A separação propriamente dita foi efetuada por densidades. O material era colocado num prato de alumínio e agitado de maneira a que o carbonizado, menos denso, se aglomerasse na parte superior do leito e depois separado com recurso a um pincel e guardado num frasco hermético. Uma vez separado a maior parte do carbonizado, procedia-se a crivagem do material a fim de separar o carbonizado sobranter. Nas granulometrias onde se verificava ainda uma quantidade importante de carbonizado, esse foi separado com recurso a um pincel e colher. No fim o material recolhido manualmente era pesado tendo em vista a realização do balanço mássico ao carbono.

3.6.3 BALANÇO MÁSSICO AO CARBONO

A fim de verificar o balanço mássico ao carbono em cada ensaio, determinou-se a massa de carbono admitida (m_{Cin}), que inclui a massa de carbono colocada inicialmente e a massa de carbono admitido como CO₂, e depois comparou-se com a massa de carbono no carbonizado final que permanecia após o final do ensaio (m_{Cout}) e com a massa de carbono que era emitida sob diferentes formas (fuligem, CO e CO₂) durante o período de ensaio

Foi utilizada a seguinte equação para determinar a massa de carbono à entrada

$$m_{C_in} = m_{Ccarb0} + m_{C_CO_2_in} \quad \text{Eq. 3.23}$$

onde m_{Ccarb0} é a massa de carbono introduzida com o carbonizado no reator, $m_{C_CO_2_in}$ é a massa de carbono introduzida como CO₂ na alimentação ao reator, em g. dada por

$$m_{C_CO_2_in} = M_C \int_0^{t_e} \frac{y_{CO_2_in} G_{m_in}}{M_{G_in}} dt \quad \text{Eq. 3.24}$$

onde t_e é o tempo (min) de duração do ensaio, M_C é a massa molar do carbono (=12 kgC/kmolCO₂), $y_{CO_2_in}$ é a fracção molar CO₂ à entrada, G_{m_in} é o caudal mássico de mistura gasosa à entrada do reator (kg_G/min) e M_{G_in} é a massa molar da mistura gasosa à entrada, dada por

$$M_{G_in} = \sum y_{i_in} M_i \quad \text{Eq. 3.25}$$

A massa de carbono à saída foi determinada a partir das saídas de material do reator

$$m_{C_out} = m_{C_carb} + m_{C_CO_2_out} + m_{C_CO_out} + m_{C_fuligem} \quad \text{Eq. 3.26}$$

onde m_{C_carb} é a massa final de carbono que permanece no carbonizado recolhido a partir do leito depois de realizado o ensaio, $m_{C_CO_2_out}$ e $m_{C_CO_out}$ é a massa de carbono presente à saída no efluente gasoso como CO_2 e CO respetivamente e $m_{C_fuligem}$ é a massa de carbono recolhida como fuligem.

A massa de carbono na forma de CO_2 emitida pelo reator, foi calculado por

$$m_{C_CO_2_out} = M_C \int_0^{te} \frac{y_{CO_2_out} G_{m_out}}{M_{G_out}} dt \quad \text{Eq. 3.27}$$

onde $y_{CO_2_out}$ é a fração molar de CO_2 na mistura gasosa à saída, G_{m_out} o caudal mássico de mistura gasosa à saída do reator, te o tempo do ensaio, em min. Assumindo o caudal molar de azoto, G_{N_2} , constante entre a entrada e a saída, é possível determinar G_{m_out} por

$$G_{m_out} = \frac{G_{N_2}}{1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}} = \frac{G_{m_in}(1 - y_{CO_2_in})}{1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}} \quad \text{Eq. 3.28}$$

Em termos práticos, foi utilizado uma simplificação da Eq. 3.27, sendo ela

$$m_{C_CO_2_out} = M_C \sum \frac{y_{CO_2_out_i} G_{m_out_i}}{M_{G_out}} \Delta t_i \quad \text{Eq. 3.29}$$

onde $y_{CO_2_out_i}$ é a concentração de CO_2 no instante da leitura i , e Δt_i o intervalo de tempo entre leituras sucessivas, em min ($0,033 \text{ min} = 2 \text{ segundos}$).

De forma análoga às equações 3.27 e 3.29, a $m_{C_CO_out}$ foi determinada por

$$m_{C_CO_out} = M_C \int_0^{te} \frac{y_{CO_out} G_{m_out}}{M_{G_out}} dt \quad \text{Eq. 3.30}$$

onde y_{CO_out} é a fração molar de CO à saída, que pode ser simplificada por

$$m_{C_CO_out} = M_C \sum \frac{y_{CO_out_i} G_{m_out_i}}{M_{G_out}} \Delta t_i \quad \text{Eq. 3.31}$$

e $y_{CO_out_i}$ é a fração molar de CO à saída do reator no momento i .

Finalmente, a massa de carbono na fuligem era determinada por pesagem direta das quantidades recolhidas no fim do ensaio dadas por

$$m_{C_fuligem} = m_{carb-filtro} + m_{carb-sonda} \quad \text{Eq. 3.32}$$

onde $m_{carb-filtro}$ e $m_{carb-sonda}$ é a massa de fuligem recolhida no filtro e na sonda de amostragem, respetivamente, assumindo que a fuligem é formada unicamente por carbono.

3.7 REGISTO DOS DADOS

3.7.1 REGISTO DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O registo de cada ensaio ocorria em contínuo para num ficheiro ASCII produzido automaticamente pelo sistema de aquisição de dados. O nome dado é do tipo M4DDMMDX.DAT, onde DD representa o dia e MM o mês a qual ocorreu o ensaio; X representa o número do ensaio. No fim do ensaio, os dados eram copiados para uma disquete e convertidos em ficheiros Excel para posterior tratamento e validação do ensaio.

Neste ficheiro constavam os dados de identificação determinados no programa INICIO.BAS (ver secção 3.1.4), assim como séries temporais de registos, cada um dos quais correspondendo a um determinado conjunto de condições de ensaio, dos diferentes dispositivos de medida: temperatura, composição do gás e caudal mássico de mistura reativa e caudal mássico de CO₂.

3.7.2 FILTRAGEM DE DADOS

Tendo os ensaios sido concebidos para que as reações decorressem em estado estacionário (ou seja temperatura, concentração de reagentes, massa e granulometria de carbonizado constantes), para o efeito do tratamento de dados, apenas interessa os últimos valores de cada série temporal para além dos valores que reportam as condições

de ensaio. A verificação da informação gerada pelo sistema de aquisição de dados, a visualização da conformidade dos dados adquiridos e a filtragem e tratamento da informação útil foi efetuada adaptando um pacote de aplicações desenvolvidas por Matos (1995).

Neste âmbito foram considerados úteis os últimos 25% dos valores obtidos em cada série, correspondentes à situação de estado estacionário do sistema de amostragem e análise e realizada a média desses valores para cada condição de ensaio.

Recorda-se que cada ensaio era composto de duas séries temporais: uma em que era caracterizado a mistura reativa à entrada do reator (*bypass*) e outra que respeitava à mistura gasosa à saída do reator (reator).

Na realização dos ensaios de longa duração (i.e. os ensaios com a duração de 14 min), a aquisição de dados foi efetuada a cada dois segundos. Os dados foram obtidos para as situações de *bypass* e de reator, embora para efeito de cálculo fossem considerados os dados da segunda situação.

3.8 TRATAMENTO DE DADOS

Através da análise da informação registada em ficheiro de dados, na situação de *bypass*, os dados registados dos caudais mássicos de CO₂ e de mistura permitiam recalculer a concentração de CO₂ da mistura gasosa reagente. Comparados os resultados anteriores, verificou-se que não havia uma coincidência exata em relação aos valores registados pelo analisador de CO₂ (desvios típicos de 5 a 10% por defeito). Nestas circunstâncias optou-se por não considerar a informação direta do caudal mássico de CO₂ do caudalímetro. Assim, o caudal molar de gás de arraste (N₂) à entrada do reator é obtido através de

$$G_{N_2_{in}} = \frac{G_{m_{in}}(1 - \overline{y_{CO_2_{in}}})}{M_{G_{in}}} \quad \text{Eq. 3.33}$$

sendo $M_{G_{in}}$ a massa molar da mistura à entrada determinada por

$$M_{G_{in}} = y_{CO_2_{in}} M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2_{in}}) M_{N_2} \quad \text{Eq. 3.34}$$

O caudal molar de CO₂_{in} foi obtido por

$$G_{CO_2_in} = \frac{G_{m_in} y_{CO_2_in}}{M_{G_in}} \quad \text{Eq. 3.35}$$

Os caudais molares de CO₂ e CO à saída (CO_{2_out} e CO_{out}) foram obtidos através das equações 3.36 e 3.37, respetivamente

$$G_{CO_2_out} = \frac{G_{m_out} y_{CO_2_out}}{M_{m_out}} \quad \text{Eq. 3.36}$$

$$G_{CO_out} = \frac{G_{m_out} y_{CO_out}}{M_{G_out}} \quad \text{Eq. 3.37}$$

onde a massa molar da mistura à saída é dada por

$$M_{G_out} = y_{CO_2_out} M_{CO_2} + y_{CO_out} M_{CO} + (1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}) M_{N_2} \quad \text{Eq. 3.38}$$

3.8.1 CONVERSÃO DE CO₂

Os caudais molares de CO₂ à entrada e à saída são utilizados para determinar a conversão de CO₂, utilizando a seguinte equação

$$X_{CO_2} = \frac{G_{CO_2_in} - G_{CO_2_out}}{G_{CO_2_in}} \quad \text{Eq. 3.39}$$

3.8.2 CONSISTÊNCIA DOS ENSAIOS

A realização dos ensaios era normalmente precedida pela calibração do equipamento. Contudo a análise da qualidade global do procedimento de análise pode ser também realizada a partir da verificação da consistência dos ensaios.

A consistência dos ensaios foi verificada através da realização do balanço mássico ao oxigénio, dado que a reação de gasificação do carbono com CO₂ ocorre com o aumento do número total de moles devido a reação química. O balanço mássico ao oxigénio foi calculado em base molar elementar.

A verificação da consistência dos resultados dos ensaios foi realizada através do balanço de oxigénio na reação. Tendo em conta a estequiometria da reação R. 2.1, o balanço foi então realizado através de

$$Erro = \frac{2G_{CO_2-in} - (2G_{CO_2-out} + G_{CO-out})}{2G_{CO_2-in}} \quad \text{Eq. 3.40}$$

Nos gráficos seguintes é possível verificar o erro relativo ao balanço mássico ao oxigénio, encontrado nos ensaios realizados. Os erros positivos significam que foi registado mais oxigénio à entrada do reator, enquanto erros negativos significam mais oxigénio a saída do reator.

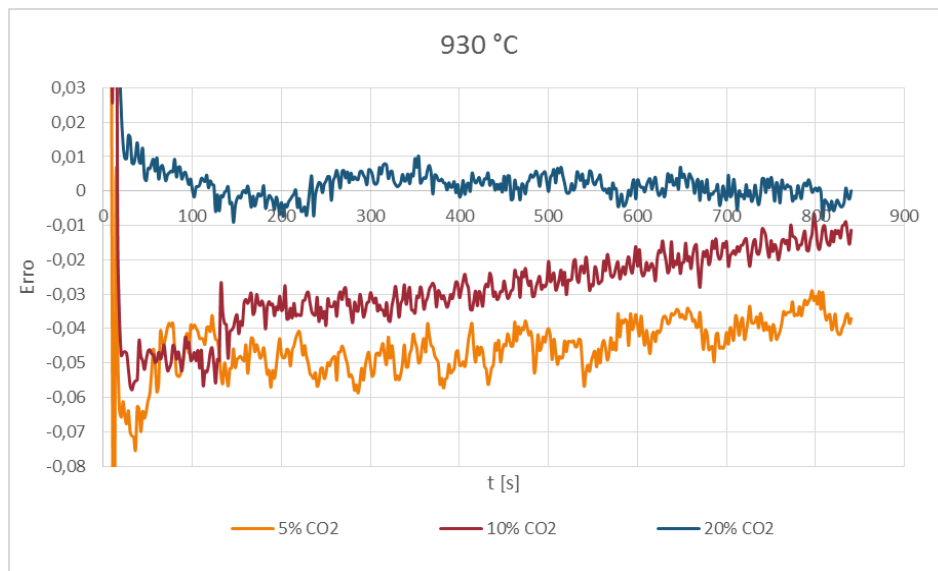


Figura 3.8 - Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 930 °C

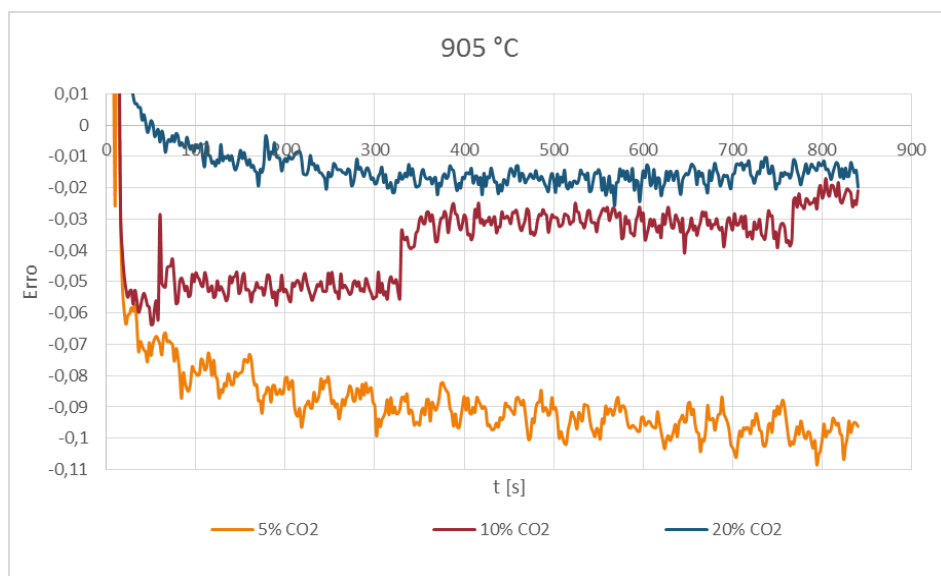


Figura 3.9 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 905 °C

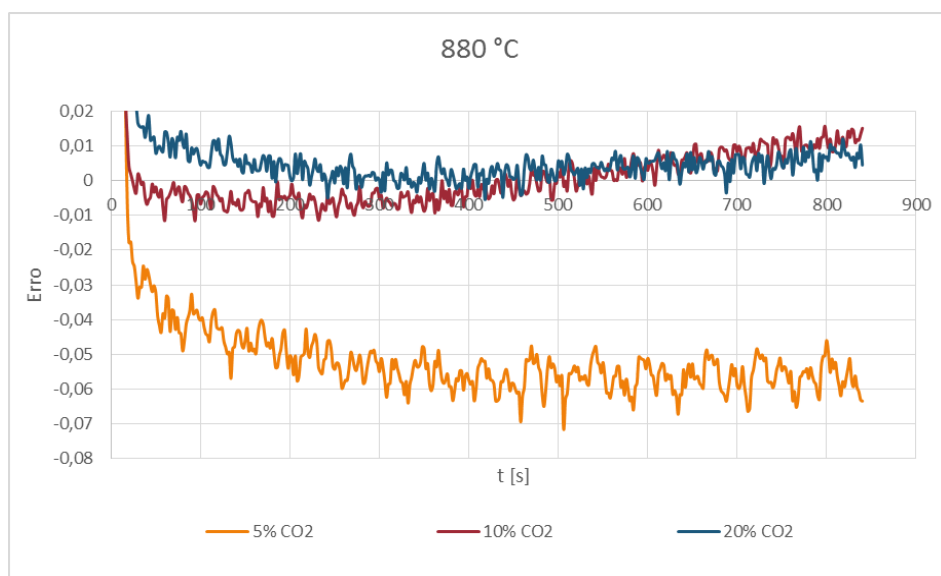


Figura 3.10 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 880 °C

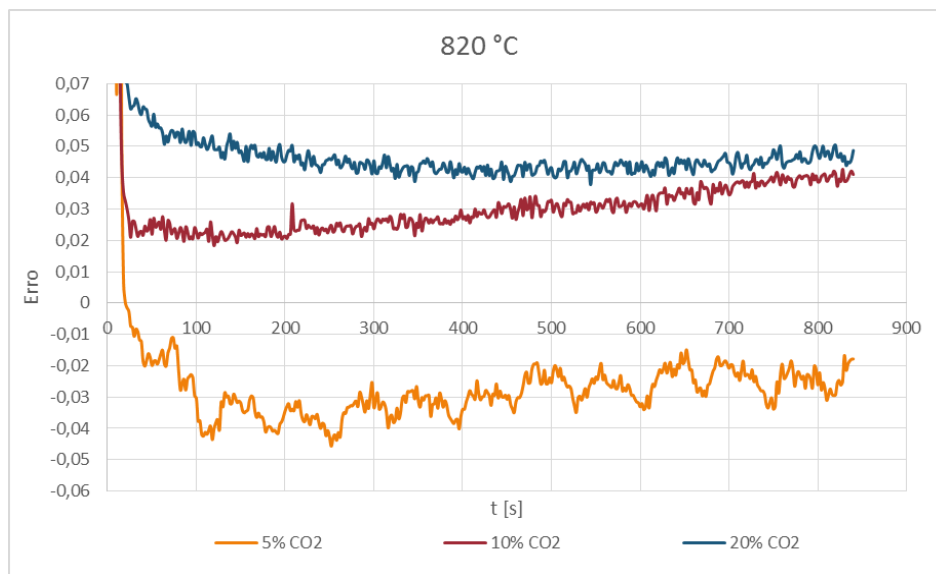


Figura 3.11 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 820 °C

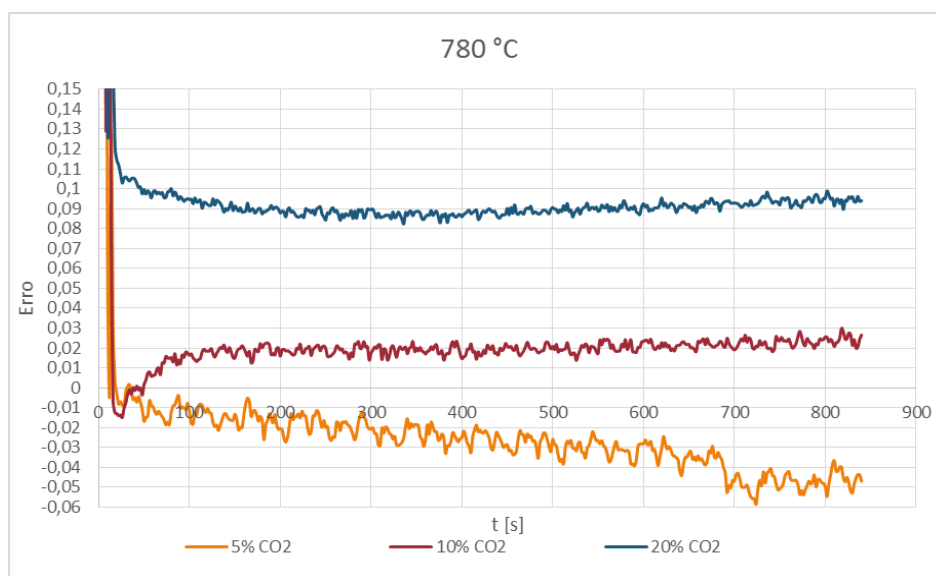


Figura 3.12 – Erro relativo aos ensaios realizados à temperatura de referência de 780 °C

Um ensaio seria considerado válido se a maioria dos erros das suas leituras registadas se situassem entre -0,05 e 0,05. Assim, ao analisar as Figuras 3.8 à 3.12, podemos verificar que dois ensaios terão que ser analisados com maior atenção, nomeadamente o ensaio realizado à temperatura de 905°C com 5% de CO₂ e o ensaio executado à

temperatura de 780 °C e 20% de CO₂. No segundo caso, o erro elevado deve-se a imprecisão do analisador de CO₂. De facto, acima de 15%, quanto maior fosse a concentração, maior seria a diferença entre o valor efetivamente lido pelo analisador e o valor registado pelo sistema (esse segundo valor sempre por defeito). Este problema deverá estar relacionado com a falta de um gás de calibração com uma concentração acima de 15% (e.g. 20%) que permitisse calibrar o analisador de forma correta. Assim, à temperatura de 780 °C, visto ocorrer pouca reação, a concentração de CO₂ manteve-se pouco alterada e perto dos 20%, promovendo assim uma diferença considerável e provocando um erro grande no balanço mássico ao oxigénio.

O erro registado no ensaio de 905 °C ficou sem justificação concreta, suspeitando-se uma má calibração ou uma instabilidade de um dos analisadores utilizados.

4 RESULTADOS

4.1 ENSAIOS DA 1ª SÉRIE

A realização de ensaios preliminares de gasificação com CO_2 tinha como objetivo, além de ganhar experiência prática para a execução do trabalho, verificar o balanço mássico ao oxigénio e ao carbono.

A metodologia planeada para o trabalho apontava para que os ensaios fossem realizados a diferentes temperaturas, diferentes granulometrias, em intervalos de tempo curtos, de maneira a poder assumir que a massa de carbonizado fosse constante. A temperatura de ensaio era definida a partir de um controlador de temperatura do forno; verificou-se que a temperatura efetiva do reator era sempre ligeiramente diferente. Depois da amostra de carbonizado ter sido colocada no reator, eram efetuados três séries de ensaios: a primeira com uma concentração de 5% de CO_2 no gás de alimentação, a segunda com 10% e a terceira com 20%. Para cada série eram ensaiadas um conjunto de 7 temperaturas previamente estabelecidas. Este procedimento foi repetido para diferentes granulometrias de carbonizado.

4.1.1 ANÁLISE DA CONVERSÃO

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 é possível visualizar a conversão de CO_2 (X_{CO_2}) calculada com base na Eq.3.39 em função da temperatura, para cada granulometria e as concentrações de 5%, 10% e 20% respetivamente.

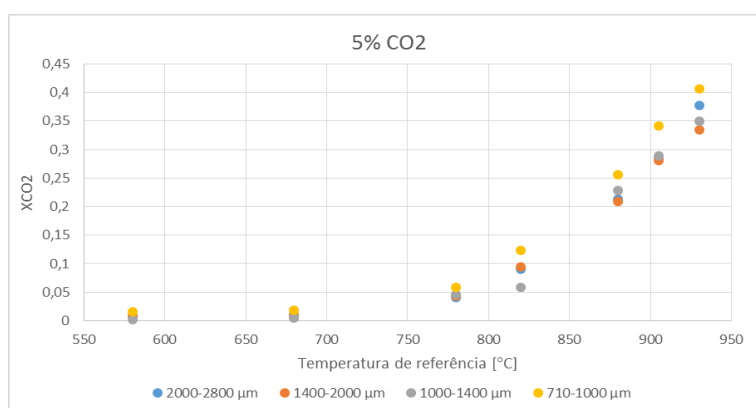


Figura 4.1 - Conversão do CO_2 em função da temperatura para a concentração de 5% para diferentes granulometrias

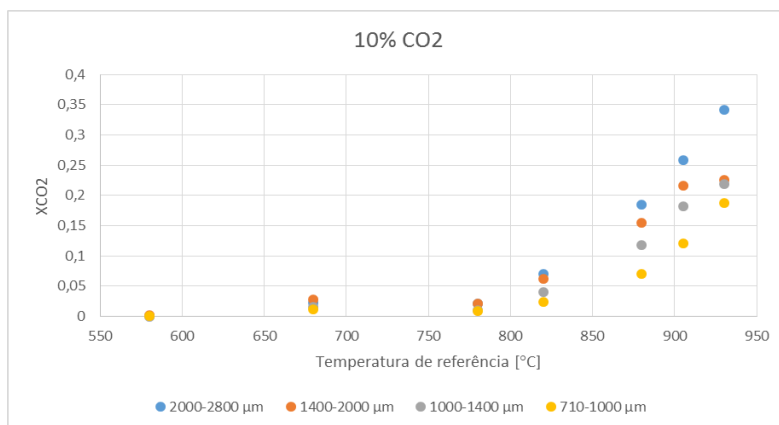


Figura 4.2 – Conversão do CO₂ para a concentração de 10% em função da temperatura, para as diferentes granulometrias

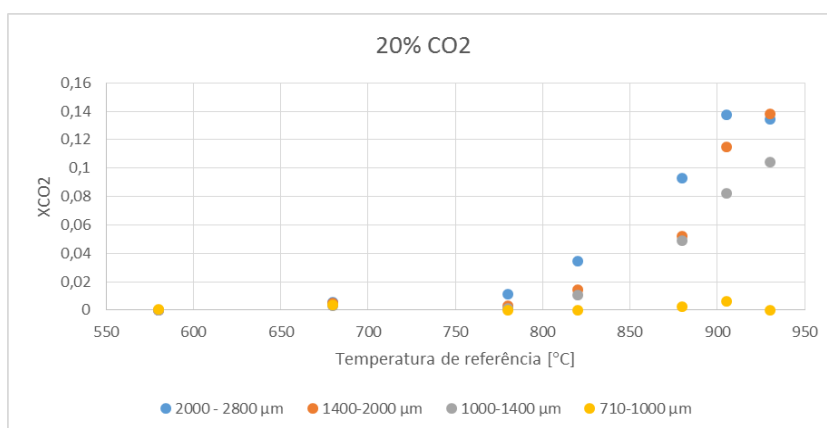


Figura 4.3 – Conversão do CO₂ para a concentração de 20% em função da temperatura, para as diferentes granulometrias

É notório que, em todas as granulometrias consideradas, o grau de conversão diminui com o aumento da concentração do reagente. De facto, tendo como exemplo a granulometria de 1000 – 1400 μm a temperatura de referência de 930 °C, podemos observar que a conversão de CO₂ situa-se nos 35% para 5% de CO₂, cerca de 22% para 10% de CO₂ e apenas 10% de conversão para 20% de CO₂. Esta tendência é consistente para todas as granulometrias.

A análise da literatura sobre este assunto evidencia que a conversão é tanto maior quanto maior for a concentração do reagente (Irfan *et al.*, 2011; Everson *et al.*, 2006).

Além disso, foi reportado por Renganathan *et al.* (2012) que a conversão de CO_2 aumenta com um aumento da relação mol CO_2 /mol C sólido presente no reator.

No caso vertente e de um modo geral, verificou-se que a conversão diminui com a temperatura e com a diminuição da massa de carbonizado. Contudo a conversão é maior para a menor concentração de agente de gasificação, mantendo as outras condições constantes.

4.1.2 ANÁLISE DE REPRODUTIBILIDADE

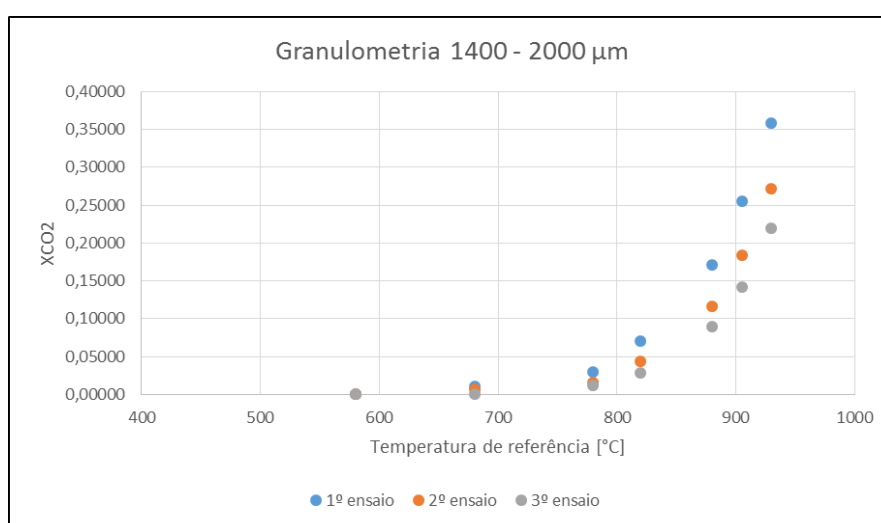


Figura 4.4 - Série de ensaios realizados à concentração de 10% de CO_2

Na Figura 4.4 é possível visualizar a taxa de conversão de três ensaios realizados com a mesma amostra de carbonizado. Esses ensaios foram realizados com uma concentração de 10% de CO_2 na alimentação. Verifica-se que, para todas as temperaturas ensaiadas, o grau de conversão diminui do primeiro para o último ensaio.

Assim, a taxa de conversão é menor quanto mais baixa for a temperatura, o que está de acordo com Irfan *et al.* (2011) e steene, Van de *et al.* (2011). Mas à mesma temperatura, num ensaio realizado com uma amostra de carbonizado que já tenha sofrido uma gasificação, o grau de conversão assim esperado será menor.

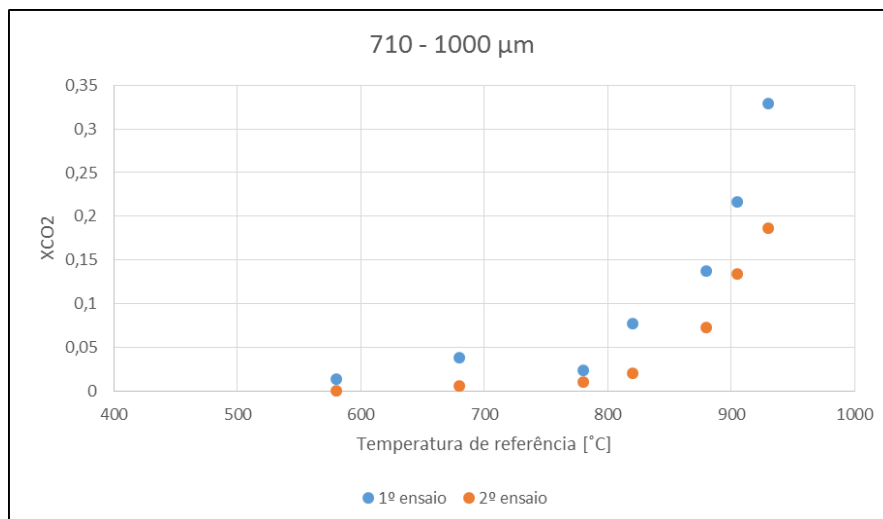


Figura 4.5 - Ensaio realizados à concentração de 10% de CO₂

Tal como na Figura 4.4, na Figura 4.5 é igualmente notória a diferença na conversão de CO₂ entre o primeiro e o segundo ensaio realizado num mesmo material, ou seja, num material que já tenha sofrido gasificação, a conversão será inferior na gasificação seguinte à mesma temperatura. Ficou assim evidente a existência de uma limitação que causasse um decréscimo na conversão de CO₂.

4.1.3 A FORMAÇÃO DE FULIGEM

Uma análise visual ao carbonizado antes e depois de realizado cada ensaio de gasificação permitiu verificar a deposição de uma camada de material carbonáceo na superfície do carbonizado. Essa deposição é visível ao comparar a Figura 4.6 e a Figura 4.7.



Figura 4.6 - Aspeto visual de um carbonizado antes de sofrer gasificação (granulometria: 710 – 1000 µm)



Figura 4.7 - Aspeto visual de um carbonizado depois de um ensaio (@ $T = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$; 20% CO_2 ; granulometria: 710 – 1000 μm)

Realmente na amostra ensaiada pode observar-se a presença de uma camada relativamente mais escura de poeira carbonácea (fuligem) depositada sobre as partículas de carbonizado e que se soltava com facilidade por fricção entre os dedos, enquanto o interior da partícula continuava relativamente mais sólido e denso (Figura 4.8).



Figura 4.8 - Fricção da camada superficial carbonácea depois de sofrer gasificação (@ $T = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$; 20% CO_2 ; granulometria: 710 – 1000 μm)

A presença de fuligem é um aspeto recorrente das reações envolvendo hidrocarbonetos e sólidos carbonáceos e está ligada à perda de atividade em catalisadores de reações de gasificação, admitindo-se como hipótese que esse material carbonáceo funciona como “sujidade” e ser responsável pela obstrução de locais ativos na área superficial do carbonizado, impedindo assim o acesso às moléculas de CO_2 .

A presença dessa camada carbonácea na camada exterior da partícula de carbonizado apresenta semelhanças com a ocorrência de *fouling*. Como foi referido anteriormente (ponto 1.7.1.3), o *fouling* é um processo que bloqueia locais ativos e pode ter origem na fuligem formada em processos de conversão térmica. De facto, as camadas de *fouling*

formadas tendem a apresentar ligações fracas, sendo removidas facilmente (Su, Pohl and Holcombe, 2003). Além disso, é conhecido a existência de uma relação entre o conteúdo em metais alcalinos (Na, K, Ca e Mg) e a formação de *fouling* (Xu *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2003). Uma análise elementar realizada por Pereira (2012) à superfície de uma partícula gasificada e a uma partícula de fuligem recolhida mostra que essas partículas são ricas nesses elementos (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Elementos químicos presentes em amostras de carbonizado. (Fonte: Pereira 2012)

Elementos químicos [% atômica]								
Amostras	C	O	Mg	Si	P	K	Ca	Soma
Z1	93,07	5,82	0,23	-	-	0,41	0,46	99,99
Z2	91,74	7,07	0,22	-	-	0,36	0,61	100
Z3	93,05	6,57	0,17	-	-	0,21	-	100

Z1 e Z2: superfície exterior atacada com CO₂; Z3: partícula de fuligem (@ T = 900 °C; 20,6% de CO₂; granulometria: 2000 – 2800 µm).

Ao realizar um ensaio com carvão de antracite desvolatilizado, verificou-se que essa não desenvolveu a camada de fuligem superficial que se observa nos carbonizados de biomassa (Figura 4.9). De facto, a antracite é um carvão menos reativo do que o carvão originado a partir da biomassa.



Figura 4.9 - Carbonizado de antracite após gasificação (@ T = 930 °C; 10% de CO₂)

Assim, decidiu-se proceder a realização de ensaios de gasificação com um tempo alargado (14 min), a fim de observar algum decaimento na conversão do material. Foi

igualmente recolhida a fuligem emitida durante os ensaios. Cada material foi sujeito a ensaio apenas uma vez. Finalmente, não foram realizados ensaios às temperaturas de referência de 680 e 580 °C, por não serem visíveis conversões significativas.

4.2 EMISSÃO DE FULIGEM

A fim de estudar a emissão de fuligem, esta foi recolhida em todos os ensaios realizados e pesada com o objetivo de verificar a influência das diferentes variáveis (concentração de CO₂ e temperatura) na emissão. Para análise de resultados, foi considerada a fuligem recolhida apenas no filtro, visto não haver tanta certeza em relação a fuligem recolhida através da sonda de amostragem.

4.2.1 FULIGEM EMITIDA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO₂

Na Figura 4.10 está representada massa de fuligem recolhida por grama de carbonizado colocado, recolhida ao longo dos ensaios e em função da concentração de CO₂.

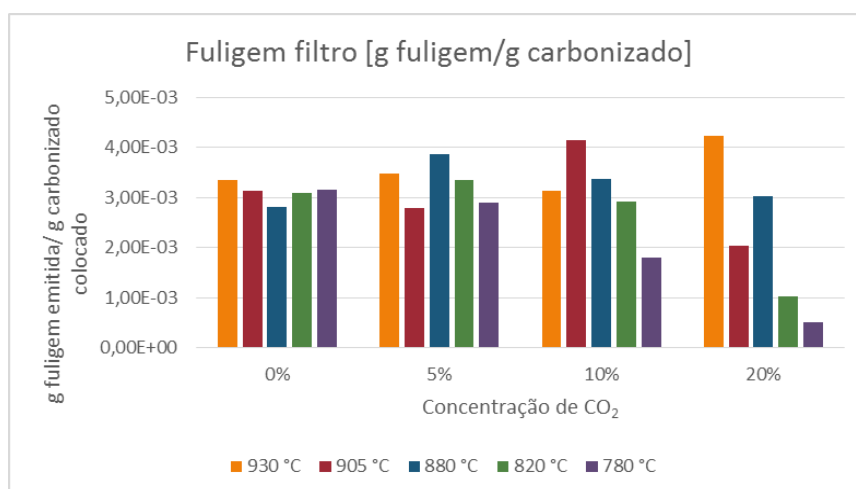


Figura 4.10 - Emissão de fuligem recolhida no filtro em função da concentração de CO₂, para as diferentes temperaturas ensaiadas

A fuligem foi recolhida para todas as temperaturas ensaiadas. Foram igualmente realizados ensaios com 0% de CO₂ na alimentação, a fim de verificar a emissão de partículas sem a presença de agente de gasificação.

É curioso constatar a formação de fuligem a todas as temperaturas mesmo na ausência de CO₂. Nesta condição, a emissão de fuligem mostra não ser muito dependente nem da

temperatura nem da concentração ocorrendo em cerca de 0,003 g fuligem/g carbonizado para todas as temperaturas.

Tabela 4.2 - Emissão de fuligem no ensaio com 0% de CO₂

Fuligem recolhida no filtro [g fuligem/g carbonizado]				
930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
0,00336	0,00314	0,00281	0,00309	0,00315

Admitindo que nenhum agente de gasificação tenha estado presente, suspeita-se que a emissão de fuligem possa ter tido origem por arraste devido ao atrito do gás inerte utilizado. As amostras, por sofrerem uma desvolatilização prévia (ponto 3.4) não possuíam uma quantidade em materiais voláteis suficientemente elevada para justificar a emissão de fuligem observada. Assim, a emissão por arraste parece ser a explicação mais plausível. Uma análise elementar realizada por Pereira (2012) em material parecido e condições semelhantes demonstra que os carbonizados após ensaios de gasificação com CO₂ e a fuligem formada têm uma constituição química semelhante (Tabela 4.1).

Em segundo lugar, nos ensaios realizados com CO₂ é visível um decréscimo da quantidade de fuligem formada com um aumento da concentração de CO₂ na alimentação. Este decréscimo é visível às temperaturas de 880, 820 e 780 °C, entre as concentrações de 10% e 20% para a temperatura de 905 °C e entre as concentrações de 5% e 10% para a temperatura de 930 °C. Assim, é possível afirmar que a quantidade de fuligem emitida diminui com o aumento da concentração de CO₂. De facto, é afirmado na literatura que a adição de CO₂ ao oxidante em ambiente de chamas reduz a formação de fuligem (Teini, Karwat and Atreya, 2012).

É igualmente registado que o aumento de CO₂ no gás de alimentação induz o aumento da produção de CO e reduz a formação de PAH's, e consequentemente a formação de fuligem (Wijayanta *et al.*, 2012). Abián *et al.* (2012) menciona igualmente uma redução na formação de fuligem com um aumento de CO₂, embora essa redução seja explicada pela formação de radicais OH com um aumento da concentração de CO₂, fazendo com que sejam oxidados os precursores de PAH's. Todavia, devido a desvolatilização prévia das amostras de carbonizado, a presença de átomos H seria mínima. Assim, a explicação mais provável seria de que uma maior quantidade de CO₂ poderia oxidar a fuligem ainda no reator, situação igualmente verificada por Svensson *et al.* (2013).

Em terceiro e último lugar, é possível verificar a formação de mais fuligem para certas temperaturas de referência específicas com CO_2 no gás de alimentação do que sem este agente, e.g. a massa de fuligem formada à temperatura de 930°C é maior para a concentração de 5% do que sem gás reativo. Este facto poderá dever-se a uma reconversão do CO formado para CO_2 , ocorrendo a reação R. 2.1 no sentido inverso, e originando assim partículas sólidas de carbono. Ao analisar uma fotografia SEM tirada a uma partícula de fuligem (Figura 4.11) mostra que essas têm uma forma esférica muito definida, sugerindo que poderá ocorrer efetivamente uma reconversão. Contudo, é curioso notar que essas não apresentam uma estrutura em cadeia típica da fuligem (Figura 1.21), mas antes uma estrutura esférica isolada.

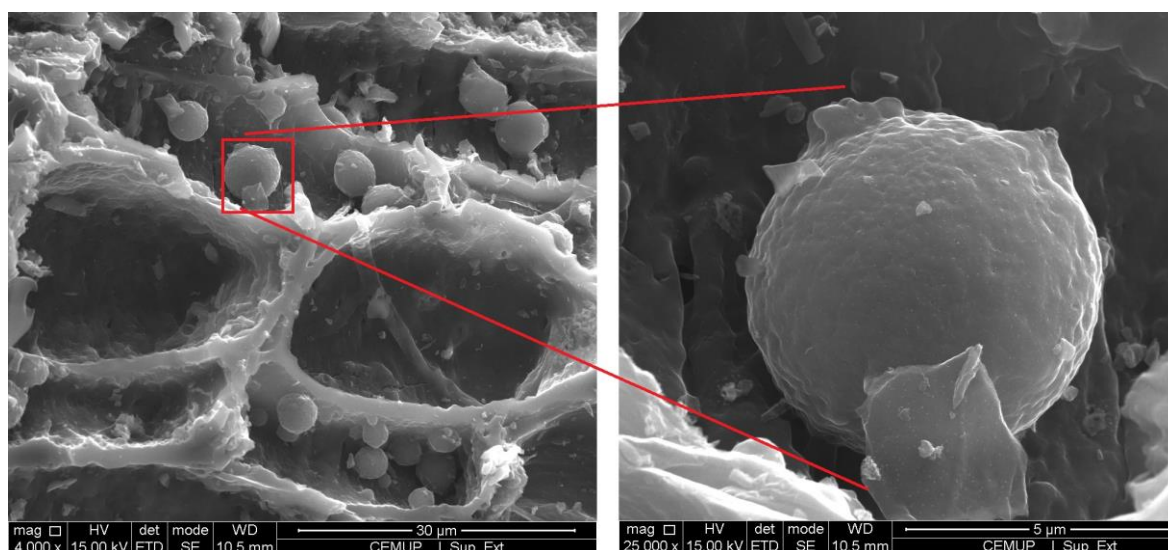


Figura 4.11 – Partículas de fuligem. Esquerda: à superfície de uma partícula de carbonizado. Direita: pormenor de uma partícula de fuligem (Fonte: adaptado de Pereira, S. C. M., 2012)

4.2.2 *FULIGEM EMITIDA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA*

Na Figura 4.12 está representada a fuligem recolhida nos filtros em função da temperatura. Em primeiro lugar, verifica-se que a emissão de fuligem emitida no caso dos ensaios realizados com 0% de CO_2 mostra independência em relação a temperatura pelo que pode ser razoável concluir que a fuligem emitida nesse caso corresponde a partículas de carbonizado arrastadas pelo gás de alimentação com eventual origem no atrito causado pelo gás de arraste.

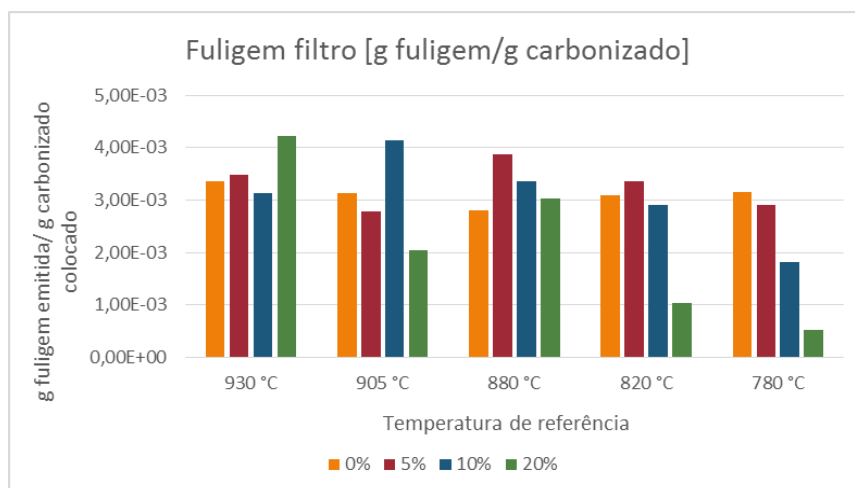


Figura 4.12 - Fuligem emitida em função da temperatura, para as diferentes concentrações ensaiadas

Em segundo lugar, ao analisar o gráfico é possível deduzir que, de um ponto de vista mais geral, a emissão de fuligem emitida aumenta com um aumento de temperatura no caso do gás de arraste apresentar CO₂ na sua composição. De facto, para as três concentrações utilizadas, a emissão de fuligem relativa a cada concentração aumenta com o aumento de temperatura para as temperaturas de referência de 780, 820 e 880 °C. A maior diferença é observável a concentração de 20%, entre a temperatura de 820 (0,00103 g fuligem recolhida/g carbonizado colocado) e 880 °C (0,00304 g fuligem recolhida/g carbonizado colocado).

Em terceiro lugar, são observados máximos de emissão de fuligem que aparentam depender da temperatura e da concentração de CO₂ (ver máximos na diagonal da Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Fuligem emitida às temperaturas de referência de 930, 905 e 880 °C, para as concentrações ensaiadas, g fuligem emitida/g carbonizado introduzido

Concentração de CO ₂	930 °C	905 °C	880 °C
20%	0,00422	0,00204	0,00304
10%	0,00313	0,00414	0,00337
5%	0,00348	0,00278	0,00387

A partir das observações anteriores é razoável afirmar, embora com alguma reserva, que a emissão da fuligem registada segue uma dependência à temperatura na forma de uma curva *bell-shaped*. Esse comportamento é típico da fuligem emitida em sistemas de

combustão (Mansurov, 2005; Warnatz *et al.*, 1999), e foi igualmente registado em sistemas de gasificação de biomassa, apesar dos ensaios terem sido realizados a temperaturas mais altas (Qin *et al.*, 2012). Este fenómeno deve-se a dois fatores: para temperaturas baixas não são formados os precursores necessários para a formação de fuligem, e esses mesmos precursores sofrem pirólise e oxidação a altas temperaturas. Contudo, é razoável afirmar que a formação de precursores não ocorre neste caso, devido a desvolatilização prévia realizada.

Devido a descrição da formação de fuligem com uma curva *bell-shaped*, é admitido que a emissão de fuligem num sistema de combustão ocorre num gama de temperatura situada entre 1000 e 2000 K (Mansurov, 2005; Warnatz *et al.*, 1999). Ora, a série de temperaturas ensaiadas situam-se dentro dessa gama, mas apenas realizando ensaios numa gama de temperatura mais alargada é que será possível verificar a aplicabilidade dessa gama em sistemas de gasificação.

4.2.3 BALANÇO MÁSSICO AO CARBONO

Tal como foi referido no ponto 3.6.3, em cada ensaio procedeu-se a realização do balanço mássico ao carbono. Os resultados obtidos encontram-se no anexo A.

Nas tabelas em anexo está igualmente apresentado o erro obtido na realização do balanço mássico. Praticamente todos os erros situam-se abaixo dos 15%, exceto à temperatura de 780 °C na concentração de 20%. O CO formado nos ensaios realizados apenas com gás inerte (0% de CO₂) será devido a algum oxigénio do ar ambiente que se terá ligado nos locais ativos do carbonizado desvolatilizado nas passagens entre o forno tubular, a balança e a colocação no reator.

É possível verificar que, para todas as concentrações ensaiadas, houve uma maior diminuição relativa de massa de carbonizado à temperatura de 930 °C. Efetivamente, há mais conversão quanto maior for a temperatura, i.e. promove-se uma maior reação heterogénea entre o carbonizado e o gás reagente à temperatura mais alta, fazendo com que haja mais carbonizado consumido e assim a massa recolhida será menor. Foi igualmente verificado, durante a recolha manual do carbonizado, a maior presença de partículas de dimensões muito reduzidas depois da realização às temperaturas mais altas, sugerindo uma maior velocidade de reação e uma maior fragmentação do material.

É possível igualmente observar-se um aumento da massa de carbono no CO produzido com um aumento da concentração de CO₂ na alimentação, e.g. para a temperatura de

referência de 880 °C a massa de carbono presente no CO formado é de 0,49350 g para a concentração de 5% de CO₂, aumentando para 0,65508 g e 1,14854 g para as concentrações de 10% e 20%, respetivamente. Esse fenómeno é visível para as outras temperaturas, embora para a concentração de 20% seja necessário ter em conta que a massa inicial de carbonizado foi menor do que a massa habitualmente colocada ($\pm 4,7$ g). Contudo, a Tabela 4.4 mostra que esse fenómeno foi igualmente visível.

Tabela 4.4 – Massa de carbono presente no CO emitida, em g C-CO_{out} /g car_{in}

Temperatura de referência	5%	10%	20%
930 °C	0,19696	0,26256	0,39547
905 °C	0,15379	0,20193	0,29329

Isso sucede devido ao facto de haver mais CO produzido com uma maior concentração de CO₂ na alimentação, traduzindo-se assim num aumento da massa de carbono presente no CO produzido. No sentido inverso, há uma diminuição da massa de carbono presente no CO₂ com um aumento de temperatura. De facto, a medida que a temperatura diminui, a porção de CO₂ que não reage é maior, fazendo com que a concentração à saída deste gás seja maior.

Tal como foi referido no ponto 4.2 a massa de fuligem emitida na presença de gás inerte mantém-se relativamente constante (cerca de 0,02 g). Na Tabela 4.5 estão tabelados os valores representativos da contribuição da fuligem no balanço mássico ao carbono.

Tabela 4.5 – Percentagem de fuligem total recolhida em relação a massa total de carbono à saída, para as diferentes temperaturas ensaiadas

Concentração de CO ₂	930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
0%	0,53%	0,49%	0,40%	0,37%	0,44%
5%	0,45%	0,28%	0,35%	0,30%	0,26%
10%	0,28%	0,43%	0,35%	0,23%	0,16%
20%	0,28%	0,17%	0,27%	0,08%	0,09%

Verifica-se que a contribuição geral da fuligem no balanço mássico situa-se abaixo de 1% da massa de carbono na saída do reator, para todos os ensaios realizados. Podemos assim concluir que a contribuição da fuligem na conversão mássica de carbono é mínima,

não influenciando de forma significativa a conversão do carbonizado e o mecanismo global da reação heterogénea.

4.3 ENSAIOS REALIZADOS – 2ª SÉRIE

Foram realizados no total 15 ensaios com concentrações diferentes de CO₂ na mistura de alimentação. Nos pontos seguintes serão analisados as emissões “em bruto” do CO produzido e do CO₂ remanescente, a conversão de CO₂ nos diferentes ensaios, a velocidade específica de gasificação do carbonizado e a cinética de conversão.

4.3.1 EMISSÕES DE CO₂ E CO

4.3.1.1 ENSAIOS REALIZADOS COM 5% DE CO₂

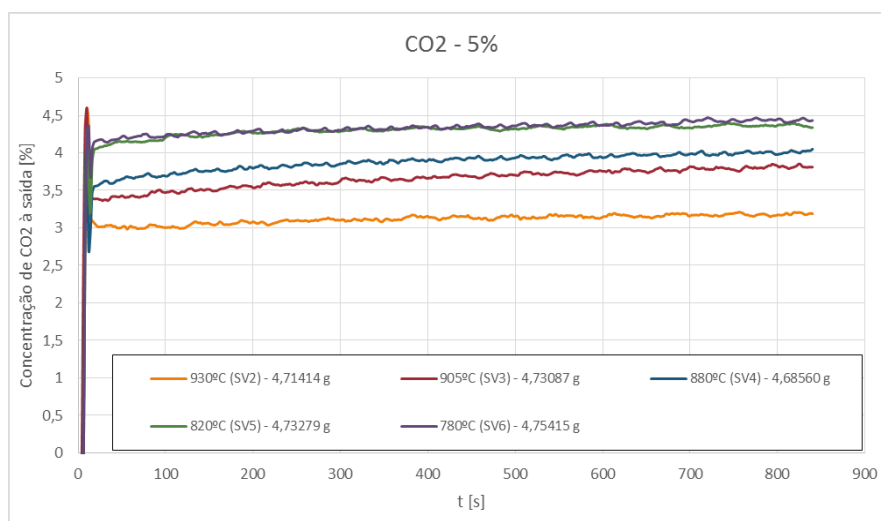


Figura 4.13 – Concentração de CO₂ à saída do reator para as diferentes temperaturas em função do tempo, 5% de CO₂

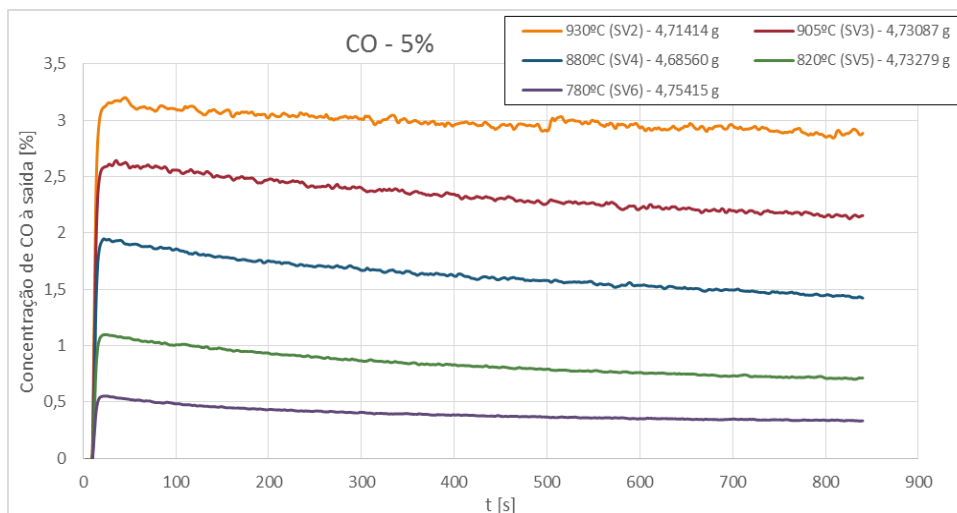


Figura 4.14 – Concentração de CO em função do tempo para as diferentes temperaturas, 5% de CO₂

Nas Figuras 4.13 e 4.14 está representada a evolução da concentração de CO₂ e CO à saída do reator, respetivamente. De um ponto de vista alargado, é possível verificar que a concentração de CO₂ aumenta ao longo do tempo, enquanto a concentração de CO tem tendência a diminuir. Tal facto pode significar que o consumo de CO₂ pela reação R. 2.1 pode diminuir com o tempo, diminuindo a concentração de CO e aumentando a concentração de CO₂ à saída.

Na Tabela 4.6 encontra-se a diferença entre o valor da concentração mais alta e da concentração mais baixa de CO. Pode-se verificar que a diferença é maior quanto menor for a temperatura de referência, i.e. há um decaimento relativo na concentração muito maior para temperaturas mais baixas.

Tabela 4.6 – Diferença entre as concentrações mais alta e mais baixa de CO (%) para 5% CO₂

Temperatura de referência	930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Concentração mais alta	3,201	2,627	1,947	1,099	0,554
Concentração mais baixa	2,843	2,126	1,423	0,702	0,333
Diferença [molCO/molM]	0,358	0,501	0,524	0,397	0,221
Diferença percentual	-11,18%	-19,07%	-26,91%	-36,12%	-39,89%

4.3.1.2 ENSAIOS REALIZADOS COM 10% DE CO₂

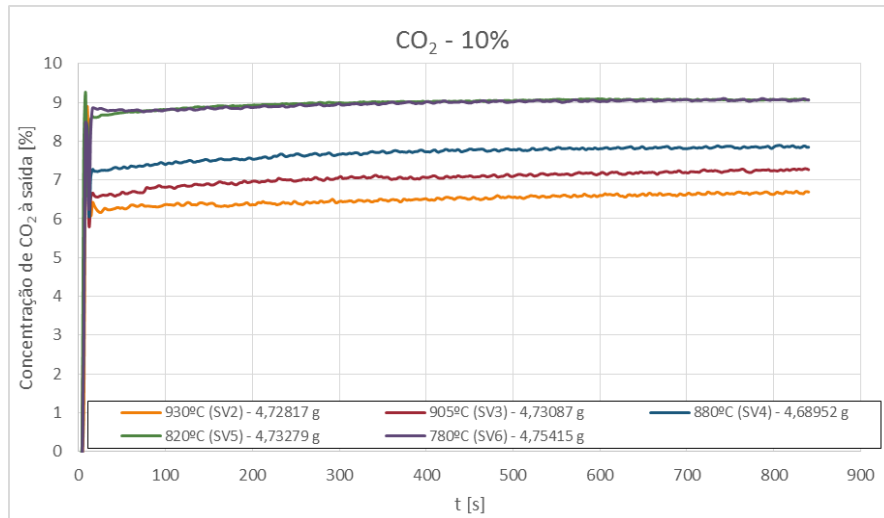


Figura 4.15 – Evolução da concentração de CO₂ em função do tempo para as diferentes temperaturas, 10% CO₂

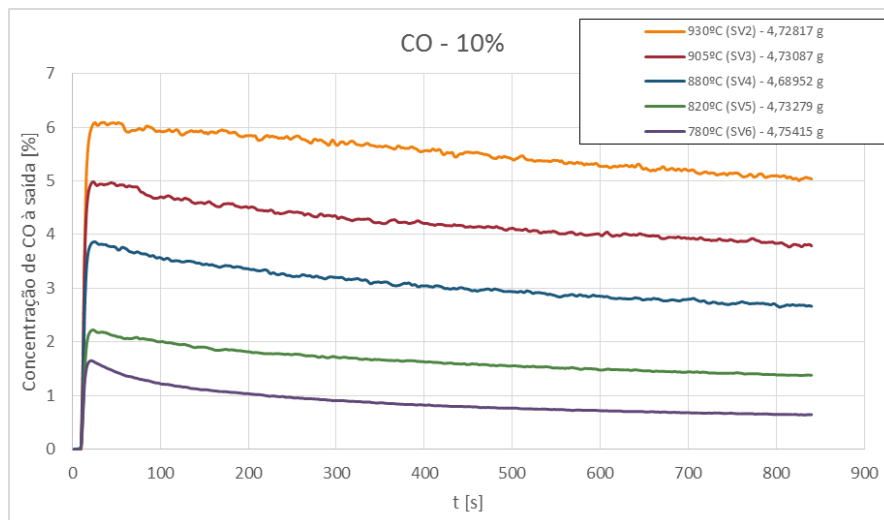


Figura 4.16 – Evolução da concentração de CO em função do tempo para as diferentes temperaturas, 10% de CO₂

Como no caso dos ensaios realizados à concentração de 5% de CO₂, nas Figuras 4.15 e 4.16 estão representadas a concentração à saída do reator de CO₂ e CO, respetivamente, para os ensaios realizados à concentração de 10% de CO₂. Como no caso anterior, uma análise de um ponto de vista mais alargado permite verificar que a

concentração de CO formada decai ao longo do ensaio, enquanto a concentração de CO₂ aumenta. Esse fenômeno poderá dever-se às mesmas razões referidas no ponto anterior. É igualmente verificado que, de um modo geral, a concentração de CO à saída é maior do que no caso de 5%, significando um aumento de reação com um aumento de reagente. Na Tabela 4.7 estão tabeladas as concentrações mais altas e mais baixas registadas nos ensaios à 10% de CO₂.

Tabela 4.7 – Diferenças entre as concentrações mais altas e mais baixas de CO (%) ao longo do ensaio a 10% de CO₂

Temperatura de referência	930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Concentração mais alta	6,093	4,984	3,865	2,223	1,650
Concentração mais baixa	5,055	3,770	2,648	1,377	0,642
Diferença	1,088	1,214	1,217	0,846	1,008
Diferença percentual	-17,86%	-24,36%	-31,49%	-38,06%	-61,09%

4.3.1.3 ENSAIOS REALIZADOS COM 20% DE CO₂

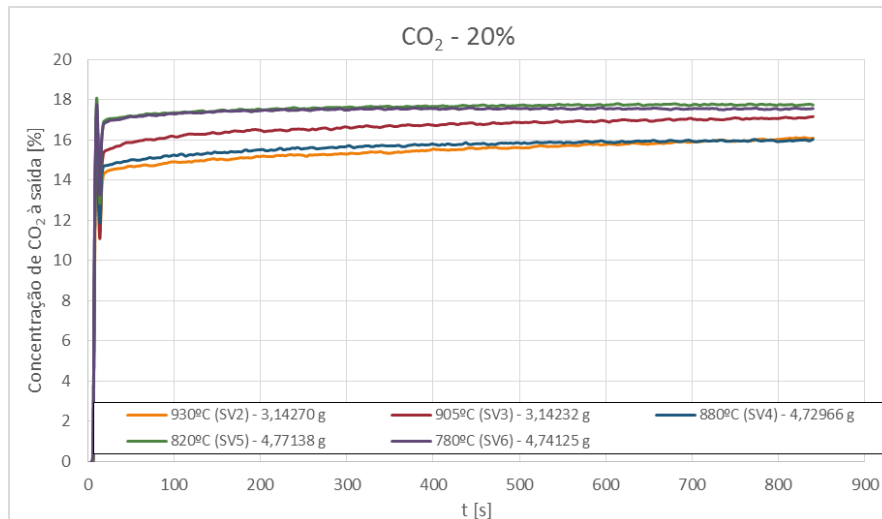


Figura 4.17 – Evolução da concentração de CO₂ em função do tempo para as temperaturas ensaiadas, 20% de CO₂

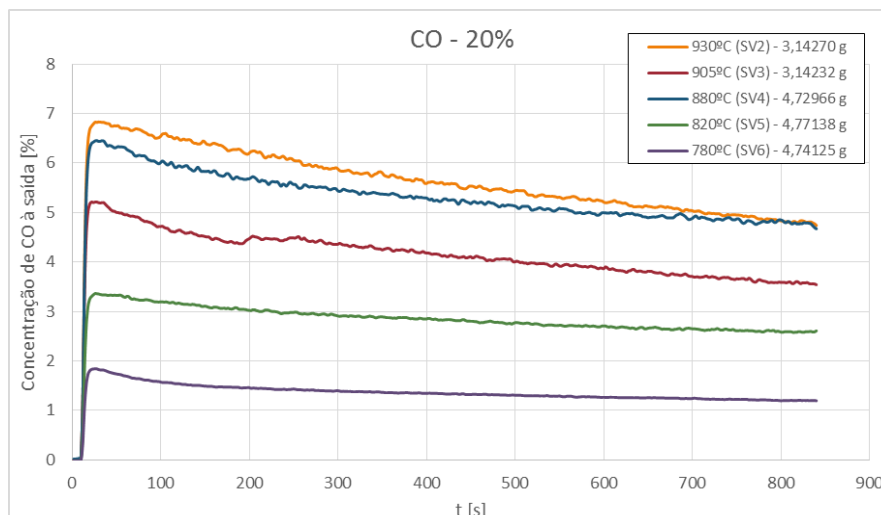


Figura 4.18 - Evolução da concentração de CO em função do tempo para as temperaturas ensaiadas, 20% de CO₂

Nas Figuras 4.17 e 4.18 estão representadas as concentrações, à saída do reator, de CO₂ e CO, respetivamente, nos ensaios realizados com 20% de CO₂. Nesse caso foram utilizadas massas inferiores de carbonizado nos ensaios realizados às temperaturas de 930 e 905 °C, com o intuito de permitir que as concentrações de CO obtidas não ultrapassassem a escala do analisador (10%, ponto 3.1.3.2). Assim, as concentrações foram divididas pela massa de carbonizado ensaiada, afim de poder comparar os ensaios. A comparação entre as concentrações mais altas e mais baixas obtidas estão visíveis na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Diferenças entre as concentrações mais altas e mais baixas, % CO_{out}/g carbonizado

Temperatura de referência	930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Concentração maior	2,174	1,659	1,365	0,705	0,389
Concentração menor	1,508	1,127	0,988	0,540	0,252
Diferença	0,666	0,532	0,377	0,165	0,137
Diferença percentual	-30,65%	-32,09%	-27,61%	-23,41%	-35,18%

4.3.2 CONVERSÃO DE CO₂

Neste ponto serão apresentadas as conversões de CO₂ instantâneas obtidas na duração dos ensaios. Recorda-se que o valor para o caudal de CO₂ à entrada (CO_{2,in}) foi determinado a partir da concentração lida pelo analisador em situação de *bypass*, e não

pelo valor do caudalímetro registado em situação de reator. Os valores iniciais obtidos (ca. Primeiros 20 segundos) não serão analisados, pois os valores que apresentam não são fidedignos, devido ao tempo de resposta dos analisadores.

4.3.2.1 CONVERSÃO NOS ENSAIOS COM 5% DE CO₂

Na Figura 4.19 é possível verificar a evolução da conversão de CO₂ na duração dos ensaios, à concentração de 5%. Ao analisar o gráfico, podemos constatar de uma forma geral que a conversão tende a diminuir ao longo do tempo, situação que pode estar relacionada com uma redução dos locais ativos disponíveis durante o ensaio, em resultado da deposição de fuligem na superfície das partículas reativas ou perda de carbonizado sob a forma de finos ou até perda de massa por gasificação.

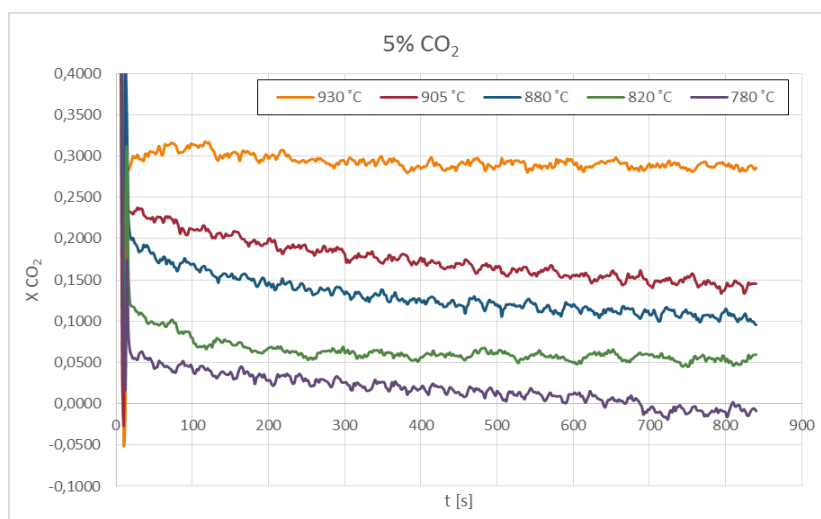


Figura 4.19 – Conversão de CO₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 5% de CO₂

4.3.2.2 CONVERSÃO NOS ENSAIOS COM 10% DE CO₂

Na Figura 4.20 está a representação gráfica da conversão instantânea de CO₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 10%, para cada temperatura ensaiada. Em primeiro lugar é possível verificar um ligeiro decréscimo na conversão obtida à temperatura de referência de 930 °C, diferente do comportamento registado à 5% de CO₂ onde essa conversão era linear. À temperatura de referência de 905 °C é observável um decréscimo ao longo do ensaio, contudo menos acentuado do que o observado no ensaio com 5% à mesma temperatura.

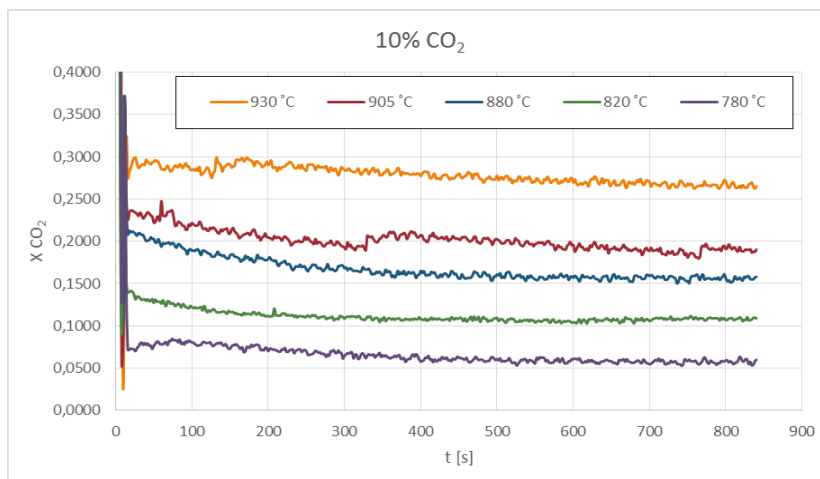


Figura 4.20 - Conversão de CO₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 10% de CO₂

4.3.2.3 CONVERSÃO COM 20% DE CO₂

Na Figura 4.21 está representada a conversão de CO₂ ao longo dos ensaios realizados à concentração de 20% de CO₂.

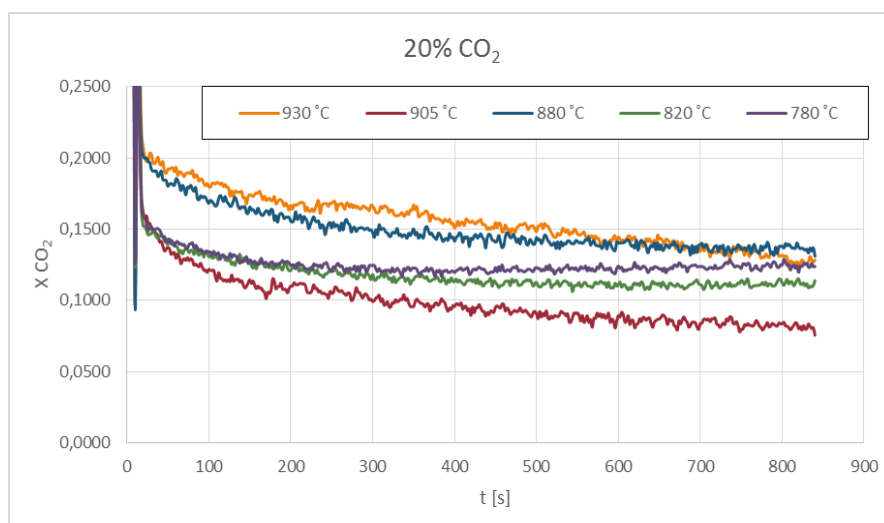


Figura 4.21 - Conversão de CO₂ obtida nos ensaios realizados à concentração de 20% de CO₂

De um modo geral é possível verificar que as conversões diminuem ao longo do tempo. Todas as conversões, exceto às temperaturas de 820 e 780 °C, apresentam um decréscimo relativamente grande quando comparados com os ensaios realizados às mesmas temperaturas para as duas outras concentrações de CO₂.

Admite-se que as conversões às temperaturas de 930 e 905 °C sejam mais baixas do que as registadas para as outras temperaturas na mesma concentração devido ao facto de a massa de carbonizado colocada ser menor que a habitual, fazendo com que haja menos reagente sólido por converter e assim apresentar conversões mais baixas.

4.3.2.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Foram seleccionados valores de conversão em diferentes momentos dos ensaios, nomeadamente 200s, 400s, 600s e 800s após o início do ensaio, de forma a realizar-se a comparação entre eles. Esses valores estão representados graficamente na Figura 4.22.

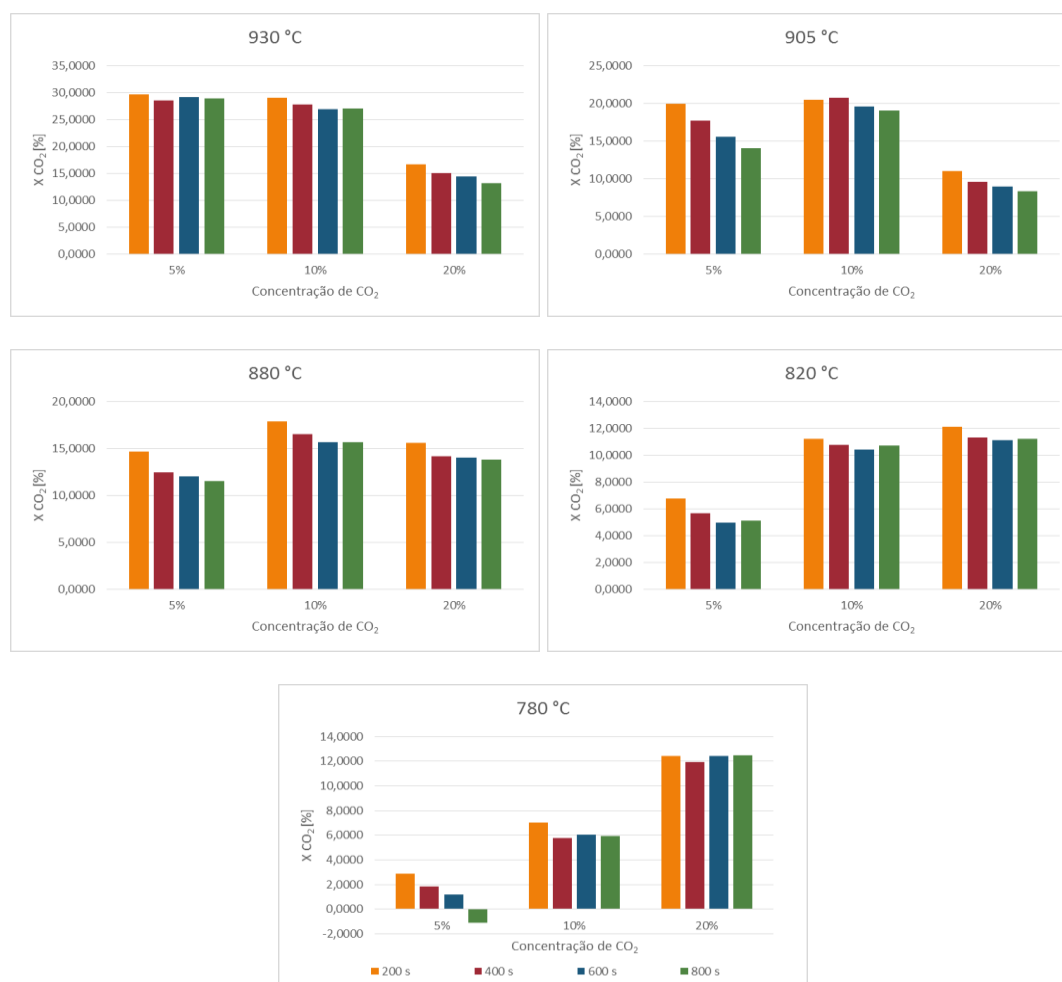


Figura 4.22 – Comparação do valor das conversões entre as diferentes concentrações

Ao analisar os gráficos obtidos, é possível verificar que à temperatura de referência de 930 °C, às conversões a 5% são ligeiramente superiores às conversões a 10%, embora

ambas sejam superiores às conversões obtidas a 20%. Na temperatura de referência de 905 °C é verificável que foi obtida uma maior conversão para 10% do que para 5%, e ambas igualmente superiores a 20%. Para a temperatura de 880 °C foram obtidas conversões de CO₂ superiores para 10%, sendo que neste caso as conversões obtidas para 20% sejam superiores as obtidas para 5%. Finalmente, para as temperaturas de 820 e 780 °C foram obtidas conversões maiores para 20% de CO₂. É possível pressupor que quanto menor for a temperatura, a conversão será maior para maiores concentrações de CO₂.

4.3.3 VELOCIDADE DE GASIFICAÇÃO

Neste ponto serão analisadas as velocidades instantâneas de gasificação, em ordem ao carbono.

4.3.3.1 MODELO DE ANÁLISE

A velocidade instantânea de gasificação pode ser determinado a partir do balanço instantâneo entre a massa de carbono admitida ao reator como CO₂ e a massa de carbono emitida como CO₂ e CO presentes na mistura gasosa à saída, no instante t_i através de

$$G_{mC} = G_{mC_CO_2_out} + G_{mC_CO_out} - G_{mC_CO_2_in} \quad \text{Eq. 4.1}$$

permitindo assim calcular a massa de carbono gasificada em cada momento no instante t_i . Este modelo negligencia a formação de fuligem pois esta representa menos de 1% do carbono gasificado. Desta forma é possível determinar a massa de carbonizado presente no reator no momento t_i

$$m_C = m_{C_0} - \int_0^{t_i} G_{mC} dt \quad \text{Eq. 4.2}$$

Ou aproximadamente, por

$$m_{Ci} = m_{C_0} - \sum G_{mCi} \Delta t_i \quad \text{Eq. 4.3}$$

e assim obter a velocidade instantânea da reação de gasificação do carbono presente no reator

$$(-R_C) = \frac{Gm_{Ci}}{m_{Ci}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Devido ao tempo de resposta dos analisadores, foi apenas considerado os valores obtidos a partir do vigésimo segundo dos ensaios.

4.3.3.2 RESULTADOS

Na Figura 4.23 estão representadas as velocidades específicas obtidas para os ensaios com 5% de CO₂. Podemos constatar que na maioria dos casos a velocidade aparente de gasificação do carbonizado permanece sensivelmente constante ao longo do tempo.

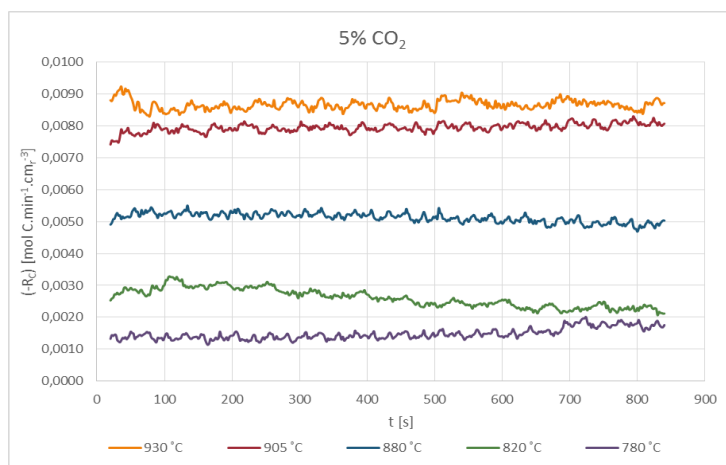


Figura 4.23 – Velocidade específica de gasificação nos ensaios realizados com 5% de CO₂

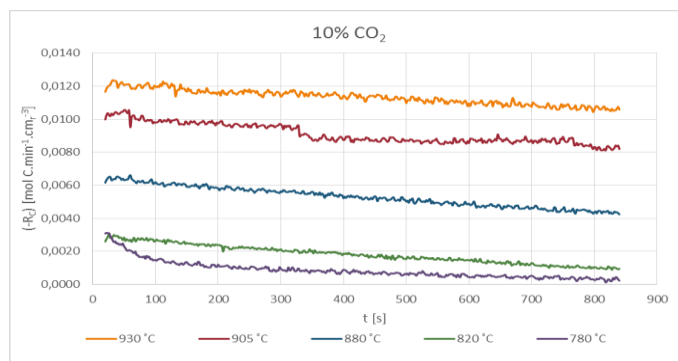


Figura 4.24 – Velocidade específica de gasificação obtida com 10% de CO₂ para cada temperatura

Na Figura 4.24 estão representadas graficamente as velocidades específicas de gasificação obtidas nos ensaios realizados com 10% de CO₂. Neste caso é possível verificar que a velocidade decresce ao longo do ensaio para todas as temperaturas consideradas. O decréscimo parece ser uniforme para todas as temperaturas ensaiadas, exceto para a temperatura de 780 °C, que sofre uma forte redução no início do ensaio.

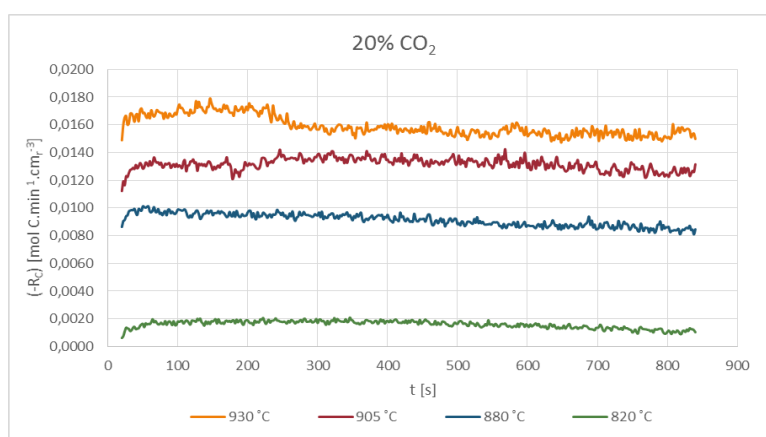


Figura 4.25 - Velocidade específica de gasificação obtida com 20% de CO₂ para cada temperatura

Na Figura 4.25 está representada a evolução da velocidade específica de gasificação ao longo dos ensaios realizados à concentração de 20%. A velocidade à temperatura de 780 °C não está representada porque devido aos erros associados a leitura das concentrações, os valores obtidos são negativos e consequentemente sem significado físico. Tal como no caso a 10%, constata-se um decréscimo constante da velocidade ao longo de cada ensaio.

4.3.3.3 ANÁLISE DE RESULTADOS

Com o objetivo de realizar uma comparação de resultados, foi utilizada uma metodologia semelhante àquela descrita no ponto 4.3.2.4. Os valores estão representados graficamente na Figura 4.26. Assim, é verificável que para as temperaturas de 930, 905 e 880 °C foram obtidas velocidades de gasificação superiores para a concentração de 20%, seguida de 10% e 5%. Para as temperaturas de 820 e 780 °C foram registadas velocidades mais altas para 5%. Pode-se então pôr a hipótese de que para temperaturas altas a velocidade será mais alta quanto maior for a concentração de reagente, enquanto para temperaturas mais baixas é maior quanto menor a concentração.

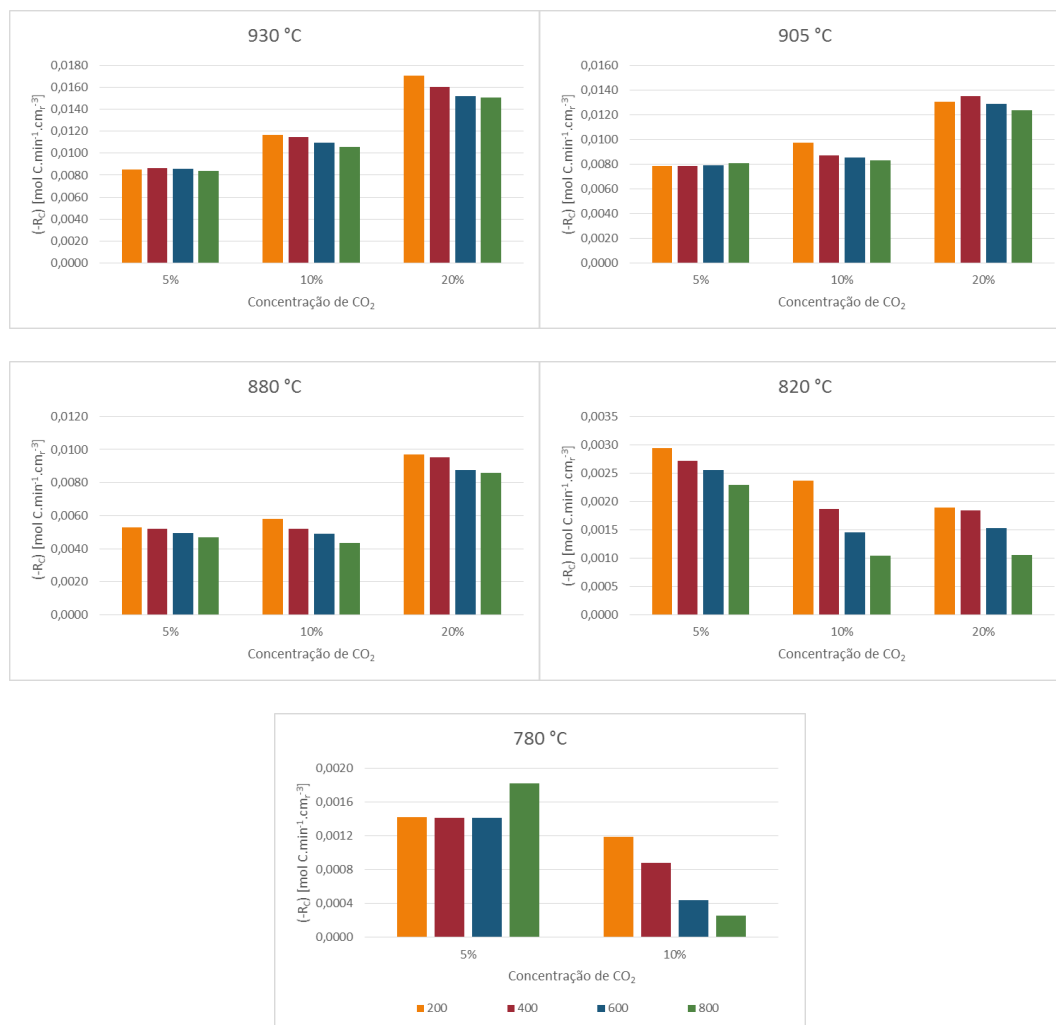


Figura 4.26 – Valores obtidos de velocidade de gasificação para diferentes concentrações

4.4 CINÉTICA DE REAÇÃO

Neste ponto será realizada uma análise as constantes de velocidade de primeira ordem obtidas (k_1), assim como aos diferentes dados cinéticos obtidos através do modelo descrito no capítulo 2. Esses dados foram calculados em três momentos dos ensaios, mais concretamente foram escolhidos intervalos de 1 minuto no início, meio e fim de cada ensaio com o objetivo de poder comparar a variação desses valores ao longo do ensaio. Ao contrário da análise anterior, no cálculo da constante de velocidade a temperatura efetiva de reação é utilizada na análise.

4.4.1 CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM

Neste ponto será realizada uma análise qualitativa das constantes cinéticas obtidas para cada concentração ensaiada, sendo que os valores encontram-se tabelados no anexo C. Estes valores foram determinados para cada intervalo considerado, em todos os ensaios realizados.

Na Figura 4.27 estão representados os valores das constantes cinéticas de primeira ordem obtidas em cada intervalo considerado e em cada ensaio, à concentração de 5% de CO₂.

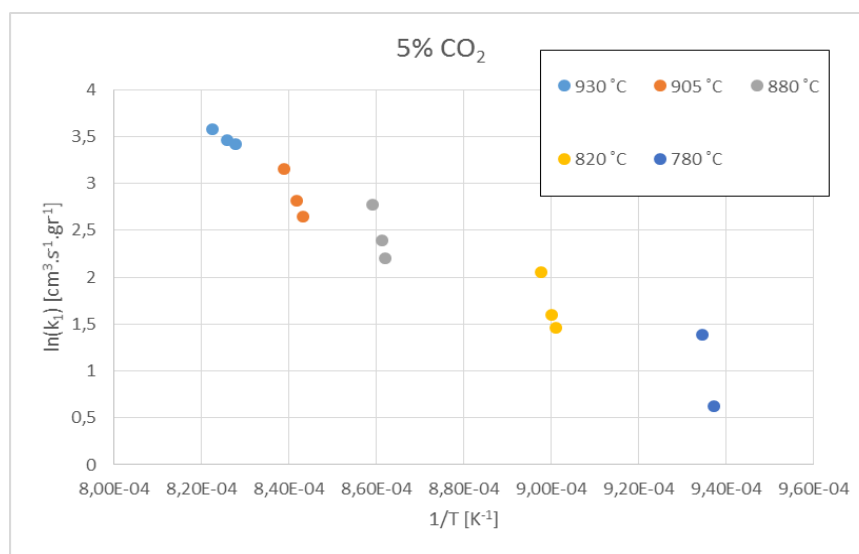


Figura 4.27 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética, em função da massa, para os ensaios realizados com 5% de CO₂

É possível verificar que o valor da constante diminui em função da temperatura e ao longo do ensaio, visto que a temperatura do reator diminuía igualmente. Verifica-se igualmente uma diferença maior entre o primeiro valor, correspondente ao início do ensaio, e os dois outros valores, correspondentes ao meio e fim.

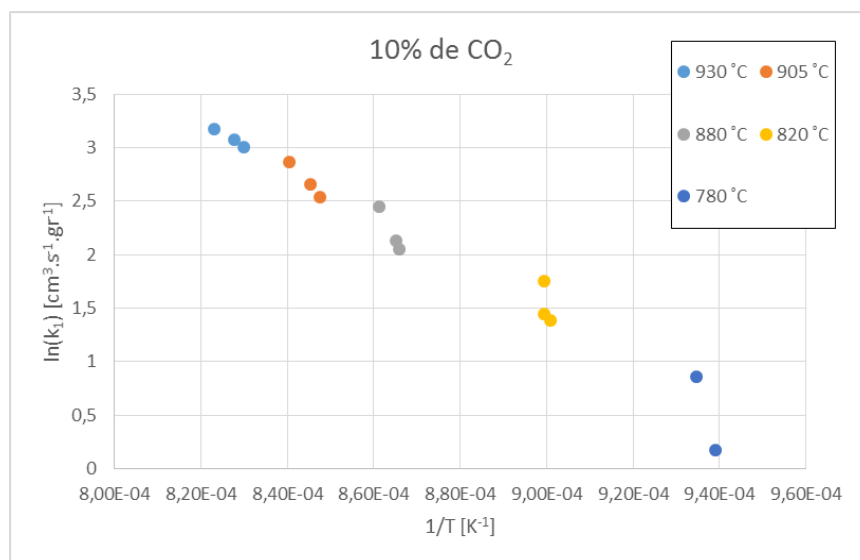


Figura 4.28 – Diagrama de Arrhenius da constante cinética, em função da massa, para os ensaios realizados com 10% de CO₂

Na Figura 4.28 é verificável o mesmo comportamento que no caso de 5%, i.e. que a constante cinética decresce à medida que a temperatura diminui, assim como decresce igualmente ao longo do ensaio.

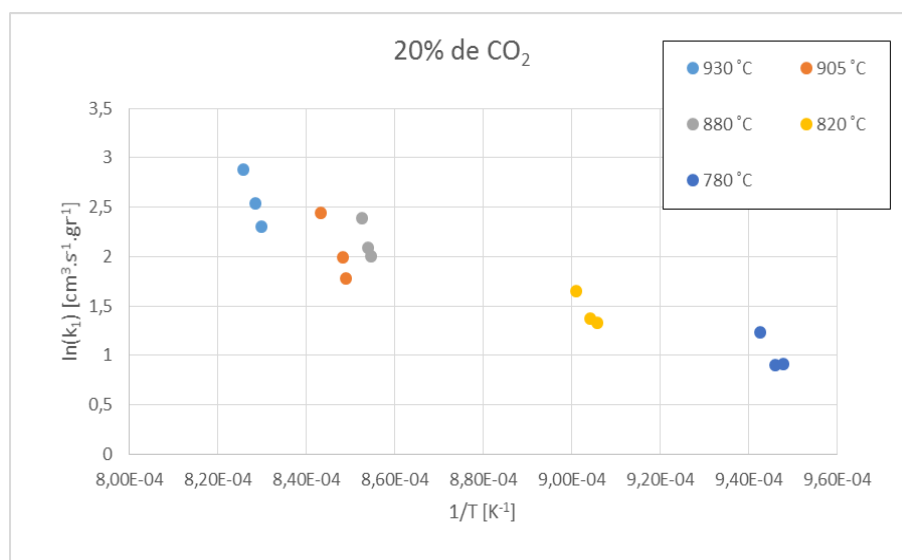


Figura 4.29 – Diagrama de Arrhenius da constante cinética, em função da massa, para os ensaios com 20% de CO₂

Na Figura 4.29 estão representadas graficamente as constantes cinéticas de primeira ordem obtidas para os ensaios realizados com 20% de CO₂. São verificáveis

semelhanças com os dados obtidos à 10% e 5%, nomeadamente um decréscimo ao longo do ensaio e em função da temperatura, assim como o facto de a diferença entre o primeiro e o segundo valor ser maior que a diferença obtida entre o segundo e o terceiro, isso em cada ensaio considerado. Ao comparar os valores tabelados no anexo C1, é verificável que os valores das constantes cinéticas diminuem com um aumento da concentração, para todos os casos considerados.

Na Tabela 4.9 estão tabelados os dados cinéticos obtidos acerca dos ensaios realizados. É possível verificar que o valor quer do fator pré-exponencial, quer da energia de ativação, diminui com o aumento da concentração de reagente.

Tabela 4.9 – Dados cinéticos obtidos dos ensaios realizados

Concentração	Fator pré-exponencial (k_0) [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Energia de ativação (E_a) [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Número de valores	Coefficiente de correlação (R)
5%	2.489E+08	209	15	-0,944
10%	1.203E+08	205	15	-0,979
20%	3.867E+03	109	15	-0,941

4.4.2 RESISTÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Foram determinados os valores das limitações à transferência de massa para todos os ensaios realizados, nos três momentos dos ensaios identificados mais acima. Essas limitações foram determinadas para as quatro escalas definidas no capítulo 2. Os valores encontram-se tabelados no Anexo C, sendo que neste ponto será feita a análise dos gráficos representativos desses valores.

Na Figura 4.30 estão representadas as resistências obtidas, nas três escalas consideradas, para os ensaios realizados com 5% de CO_2 . É possível verificar que o valor das resistências aumenta com a diminuição da temperatura, quer de um ponto de vista global dos ensaios, quer ao longo do mesmo ensaio. Não estão representados graficamente os valores obtidos para a temperatura de referência de 780 °C por serem poucos fiáveis.

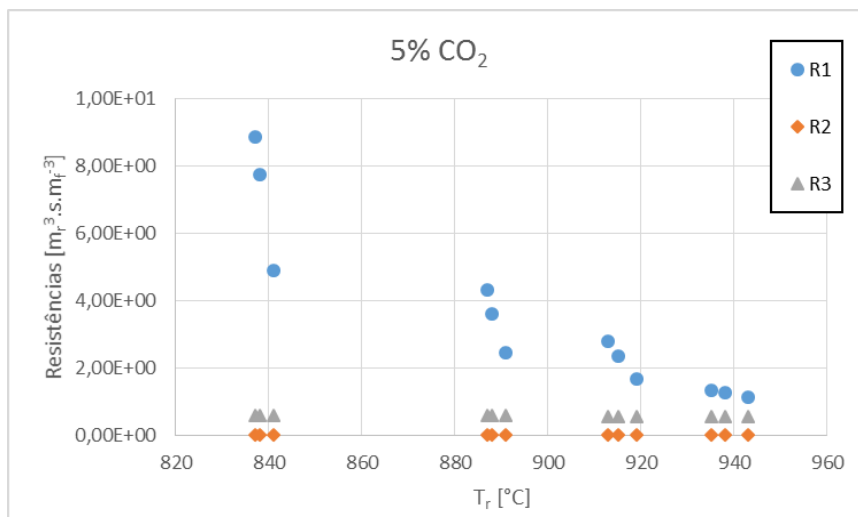


Figura 4.30 – Limitações na transferência de massa no reator para os ensaios com 5% de CO₂

É possível verificar que a resistência que mais contribui para as limitações observadas é a R1, i.e. a difusão dos gases reagentes nas partículas e ocorrência da reação heterogénea na superfície externa da partícula. As resistências à escala R2 e R3 são relativamente muito menores ao pé desta, mantendo-se igualmente constantes ao longo dos ensaios, significando que não ocorrem limitações significativas na transferência de massa através da camada limite da partícula, nem das bolhas para a emulsão.

Tal facto poderá significar que ocorre efetivamente, ao longo do ensaio, um fenómeno que limita a reação química na superfície externa da partícula, ou bloqueando locais ativos, ou como consequência da diminuição da temperatura do reator.

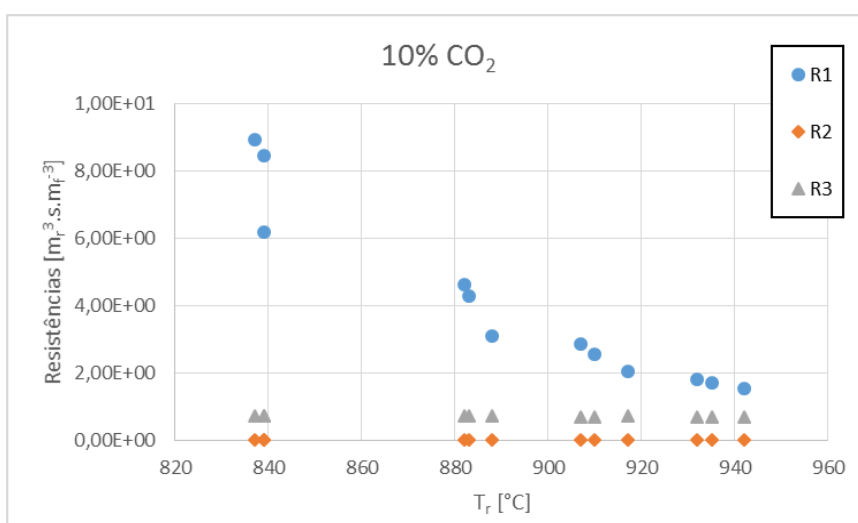


Figura 4.31 - Resistências obtidas para os ensaios realizados com 10% de CO₂

Na Figura 4.31 estão representadas as resistências obtidas para os ensaios realizados com 10% de CO₂. Neste caso, é possível verificar um comportamento semelhante ao caso dos ensaios com 5% de CO₂, i.e. que o valor da resistência R1 aumenta a medida que a temperatura diminui, significando que esse valor aumenta igualmente ao longo do ensaio. Comparando os valores obtidos para as diferentes resistências (R1, R2 e R3), é seguro afirmar que as resistências à escala I são as que contribuem mais para a resistência global, enquanto as resistências II e III, além de serem comparativamente muito menores, mantêm-se constantes ao longo dos ensaios.

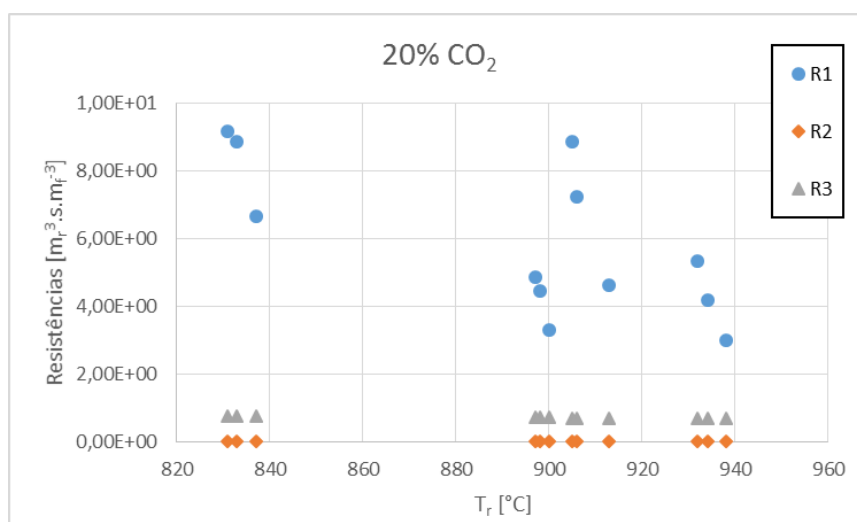


Figura 4.32 – Valores das resistências obtidas para os ensaios à 20%

Na Figura 4.32 é possível averiguar os valores obtidos para as resistências nos ensaios realizados com 20% de CO₂.

Ao analisar os valores obtidos, é seguro afirmar que os valores da resistência R1 aumentam em função da concentração de CO₂, i.e. quanto maior for a concentração de CO₂ na alimentação, maior será a resistência, para qualquer temperatura de referência considerada. Na Figura 4.33 está representada as resistências R4, à escala do reator (IV), em função da concentração de reagente, para a primeira parcela dos ensaios. Aí é possível verificar que o valor das resistências aumenta com a concentração de reagente, exceto para os 20% à 780 °C, pelos valores não serem fiáveis. Assim, podemos afirmar que quanto maior for a concentração de CO₂, maior serão as limitações para a promoção da reação heterogénea na superfície da partícula.

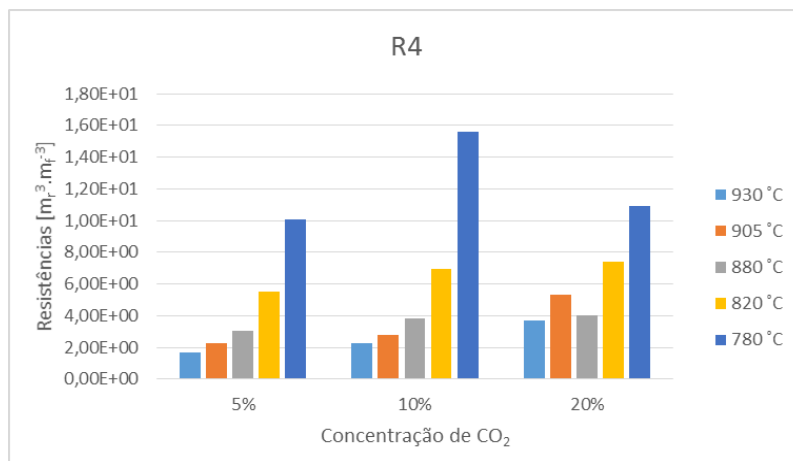


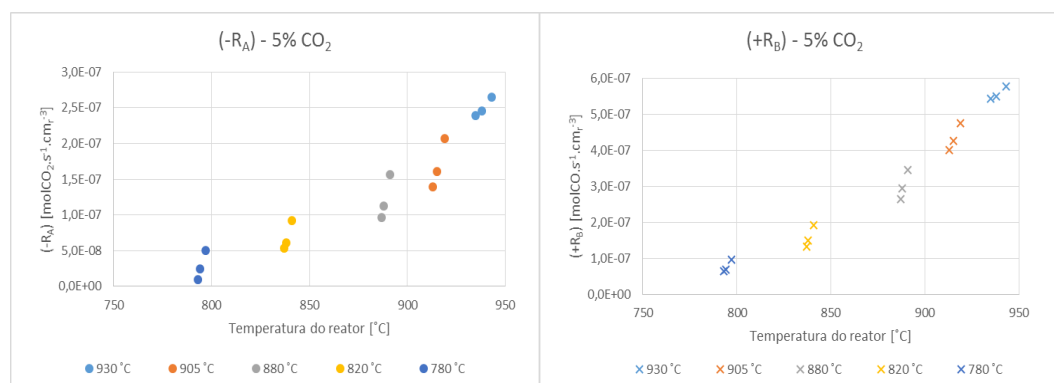
Figura 4.33 - Resistências em função da concentração de reagente, à escala do reator

4.4.3 VELOCIDADES DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES

Neste ponto serão determinadas as velocidades de reação de desaparecimento de CO₂ e de formação de CO, bem como as concentrações de reagentes e produtos junto à superfície das partículas de carbonizado. Os valores encontram-se no anexo D, enquanto a seguir será realizada uma análise qualitativa dos resultados obtidos.

4.4.3.1 RESULTADOS CINÉTICOS PARA OS ENSAIOS REALIZADOS A 5%

Na Figura 4.34 estão visíveis as velocidades globais de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, nos ensaios com 5% de CO₂.


 Figura 4.34 – Velocidade global de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, 5% de CO₂

Em primeiro lugar, é visível uma dependência das velocidades em relação à temperatura. É igualmente de reparar que as velocidades globais de formação de CO são maiores (sensivelmente mais do dobro) do que as velocidades globais de desaparecimento de CO₂. Este fenómeno é esperado, devido a estequiometria da reação de Boudouart (R. 2.1). Esta relação é verificável para as outras temperaturas de referência.

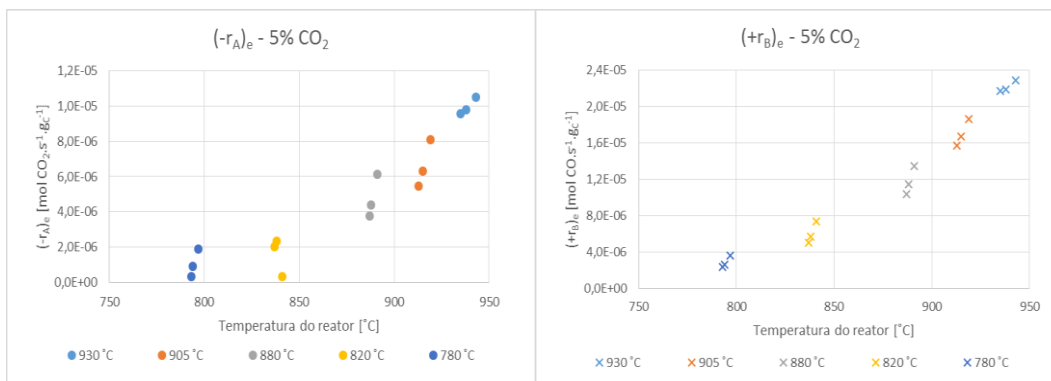


Figura 4.35 - Velocidades específicas, na emulsão, de desaparecimento e formação de CO₂ e CO respetivamente, à 5% de CO₂

Na Figura 4.35 estão representadas graficamente as velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, na fase de emulsão com 5% de CO₂ para cada ensaio. É verificável que esta variável apresenta a mesma dependência em relação à temperatura que a velocidade global (quer de desaparecimento, quer de formação), assim como o mesmo comportamento, i.e. a velocidade de formação é sensivelmente o dobro da velocidade de desaparecimento, e ambas decrescem sensivelmente à mesma taxa.

Nas Figuras 4.36 e 4.37 estão representadas as concentrações de CO₂ e CO na fase de emulsão e na interface das partículas. Devido à estequiometria da reação, a concentração de CO corresponde aproximadamente ao dobro do CO₂ consumido. Finalmente, uma análise mais detalhada dos valores no anexo D1 permite verificar que os valores da concentração de CO₂ aumentam ligeiramente da interface das partículas para a emulsão, enquanto é o contrário que acontece no caso do CO. No caso do CO₂ é devido ao facto de apenas uma fração de CO₂ passar da emulsão para a interface sólida, fazendo com que seja aí maior. Em contrapartida, o CO é diluído na mistura quando passa da interface sólida para a emulsão, diminuindo assim a sua concentração.

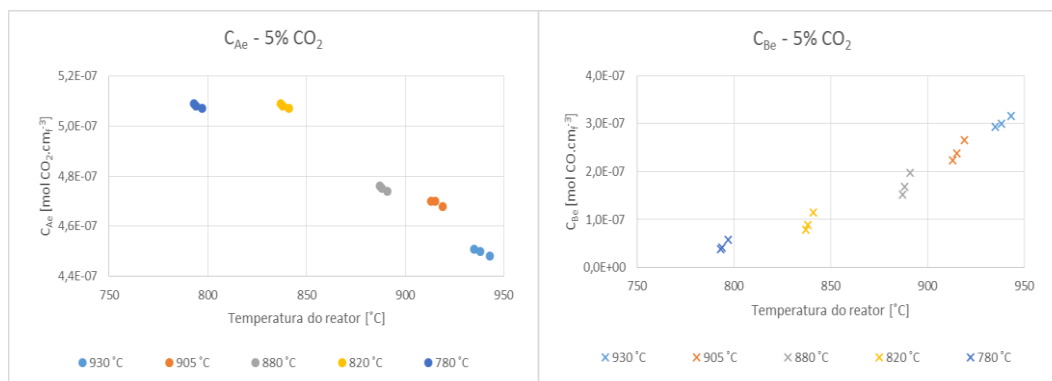


Figura 4.36 - Concentração de CO₂ e CO na fase de emulsão para os ensaios realizados com 5% de CO₂

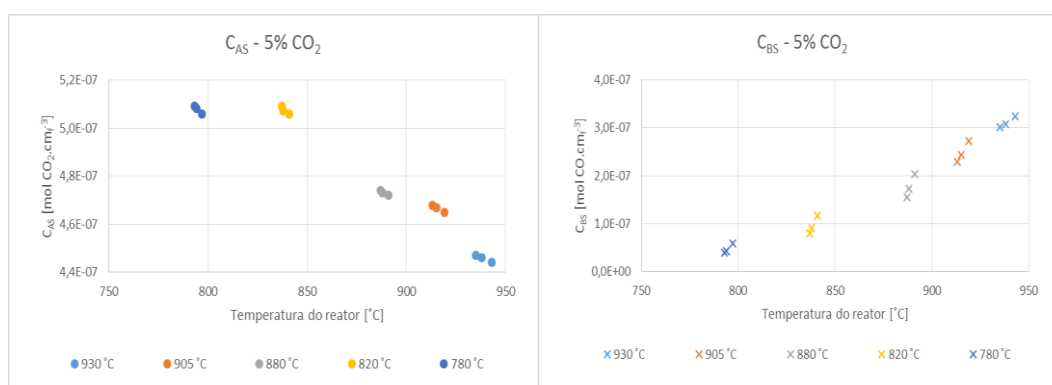


Figura 4.37 – Concentração de CO₂ e CO na interface das partículas, nos ensaios realizados com 5% de CO₂

4.4.3.2 RESULTADOS CINÉTICOS PARA OS ENSAIOS REALIZADOS À 10%

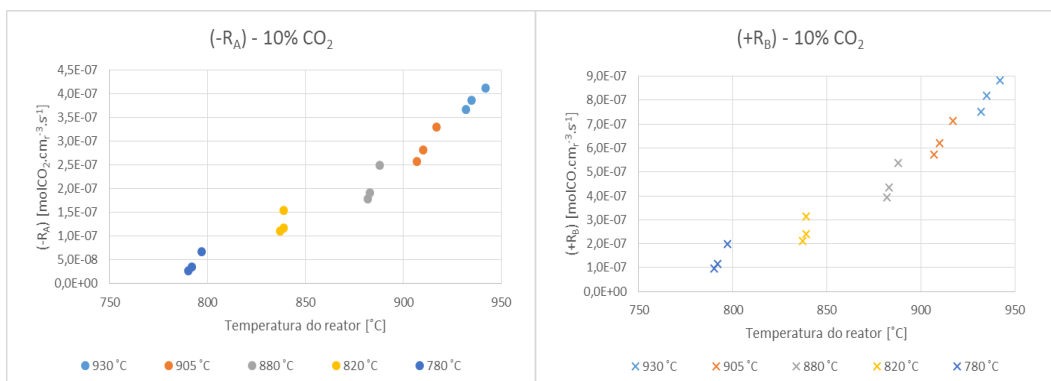


Figura 4.38 – Velocidades globais de desaparecimento e formação de CO_2 e CO, respetivamente, nos ensaios com 10% de CO_2

Na Figura 4.38 estão representadas graficamente as velocidades globais de desaparecimento e formação de CO_2 e CO, respetivamente, para 10% de CO_2 . É visível que esses valores apresentam características semelhantes aos valores obtidos para 5%, i.e. que esses decrescem em função da temperatura (e consequentemente, ao longo da duração dos ensaios), que o valor correspondente ao CO é sensivelmente mais do dobro do que o valor correspondente ao CO_2 e que a taxa de decréscimo é aproximadamente a mesma para ambos os gases em cada ensaio. De reparar igualmente que, ao analisar os valores do anexo D, os valores obtidos quer da velocidade global, quer da velocidade específica, serem maiores para os ensaios com 10% de CO_2 do que para os ensaios com 5%.

Na Figura 4.39 estão representadas as velocidades específicas de desaparecimento de CO_2 e formação de CO à 10%. É verificável o mesmo comportamento que nos ensaios à 5%, i.e. que as velocidades decrescem em função da temperatura, e consequentemente ao longo do ensaio. É possível averiguar no anexo D que as velocidade obtidas à 10% são todas superiores do que à 5% de CO_2 .

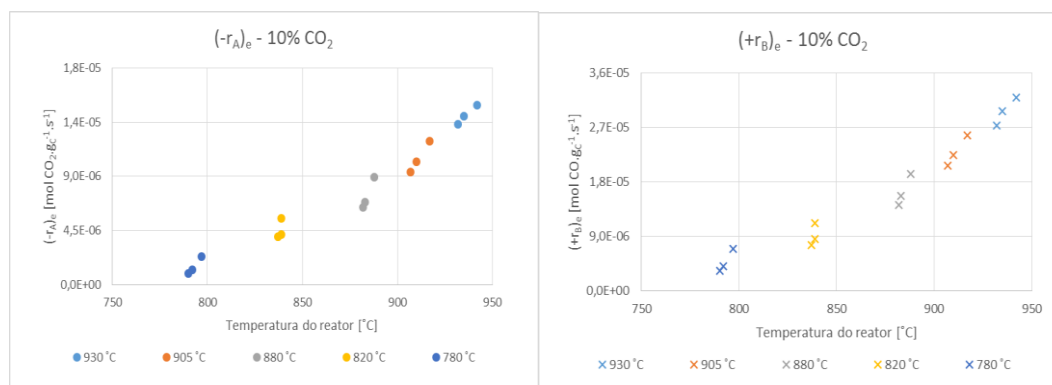


Figura 4.39 – Velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, na fase de emulsão, à 10%

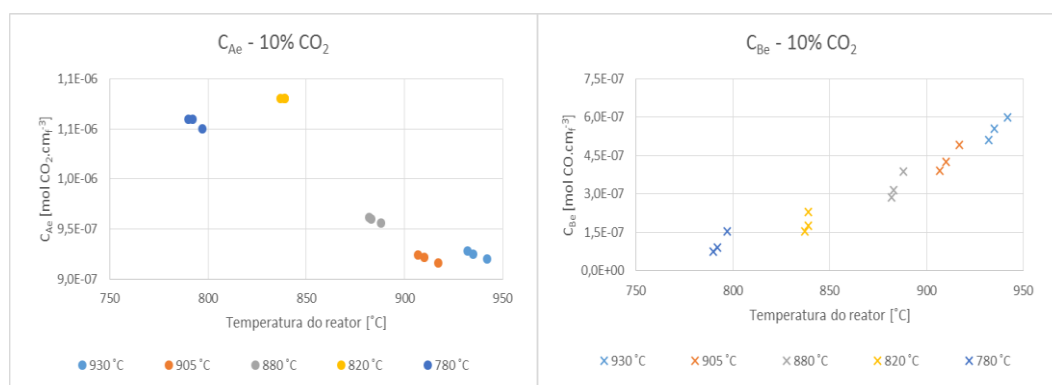


Figura 4.40 – Concentração de CO₂ e CO na fase de emulsão, para os ensaios realizados com 10% de CO₂

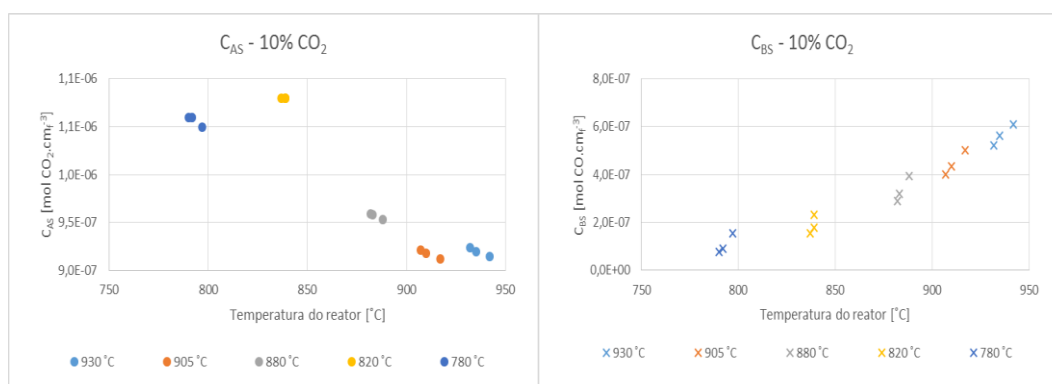


Figura 4.41 – Concentração de CO₂ e de CO na interface das partículas para os ensaios realizados com 10% de CO₂

Nas Figuras 4.40 e 4.41 é possível visualizar a evolução da concentração na fase de emulsão e na interface das partículas, respetivamente, para o CO_2 e o CO , nos ensaios realizados com 10% de CO_2 . Tal como nos casos com 5% de CO_2 , é verificável que quanto menor for a concentração de CO_2 , maior será a concentração de CO , sendo que essa relação tende a inverter-se a medida que a temperatura baixa (e igualmente ao longo do ensaio). É igualmente verificável que a concentração de CO formada é sensivelmente o dobro do CO_2 consumido, embora essa relação não seja tão visível para os ensaios à temperatura de referência de 780 °C, à partida devido algum erro no registo da concentração de CO_2 .

4.4.3.3 RESULTADOS CINÉTICOS PARA OS ENSAIOS REALIZADOS À 20%

Na Figura 4.42 estão representadas as velocidades globais de desaparecimento e formação de CO_2 e CO , respetivamente, para os ensaios realizados com 20% de CO_2 . Os valores obtidos têm um comportamento semelhante aos registados às concentrações de 10% e 5%, nomeadamente um decréscimo em função da temperatura e da duração do ensaio, os valores de formação de CO serem sensivelmente o dobro dos de desaparecimento de CO_2 , e as taxas de decréscimo serem sensivelmente as mesmas para o CO_2 e CO nas mesmas condições de ensaio. É visível que as velocidades obtidas à temperatura de referência de 880 °C serem mais ou menos iguais àsquelas obtidas à 930 °C e até superiores à 905 °C. Julga-se que essa diferença deve-se ao facto de a massa de carbonizado introduzida nesses dois últimos ensaios ser menor que nos restantes.

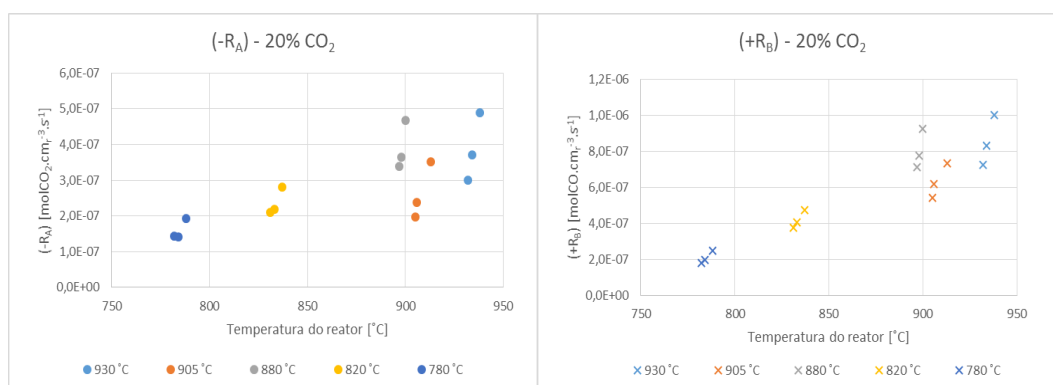


Figura 4.42 – Velocidade global de desaparecimento e formação de CO_2 e CO , respetivamente, para os ensaios à 20%

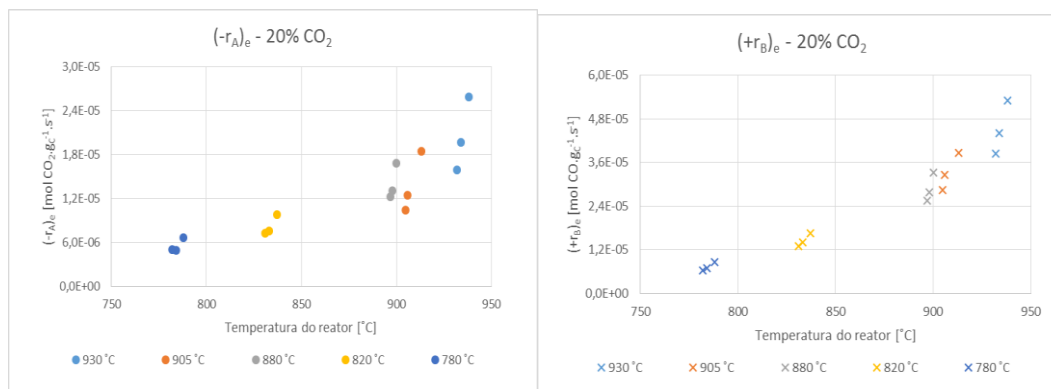


Figura 4.43 - Velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, na fase de emulsão, à 20%

Na Figura 4.43 estão representadas graficamente as velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, na fase de emulsão à 20%. Igualmente neste caso são visíveis certas semelhanças aos casos com 10% e 5%, nomeadamente um decréscimo do valor em função da temperatura, a mesma taxa de decréscimo em todos os casos e o facto de a velocidade de formação de CO serem aproximadamente o dobro dos valores registados para o CO₂. Igualmente neste caso é visível o efeito da diferença de massas de carbonizado colocado no reator nos ensaios às temperaturas de referências de 930 e 905 °C. Apesar deste incidente, é notável que o valor de todas as velocidades obtidas à concentração de 20% serem notavelmente maiores do que nos dois casos analisados anteriormente (5% e 10%).

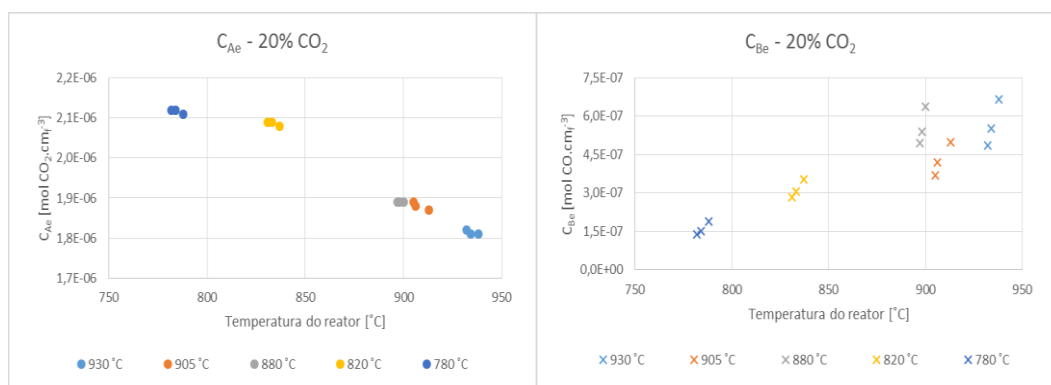


Figura 4.44 - Concentração de CO₂ e CO na fase de emulsão para os ensaios realizados com 20% de CO₂

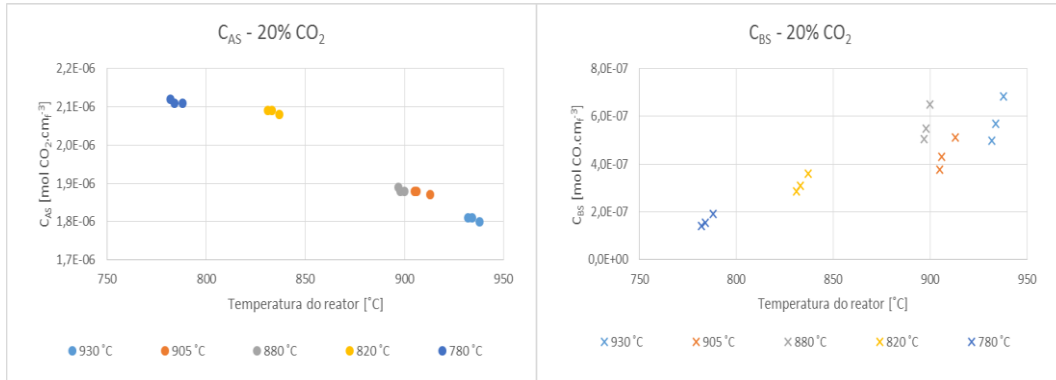


Figura 4.45 - Concentração de CO_2 e de CO na interface das partículas para os ensaios realizados com 20% de CO_2

Nas Figuras 4.44 e 4.45 estão representadas as concentrações de CO_2 e CO na fase de emulsão e na interface das partículas, respetivamente, para os ensaios realizados com 20% de CO_2 . No caso do CO, é visível um decréscimo da concentração da interface para a emulsão, sendo a causa mais provável a diluição desse produto no gás de mistura na emulsão (aliás, como acontece nos casos de 5% e 10%). Finalmente, e de forma natural, essas concentrações são maiores em todos os casos à concentração de 20% do que a concentração de 10% (e naturalmente 5%).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A realização de ensaios destinados a avaliar a cinética de reação entre o CO₂ e o carbonizado mostrou a existência de complexidades que poderão ser importantes sob o ponto de vista do normal funcionamento dos processos de gasificação, nomeadamente a formação de fuligem (*fouling*), já que por um lado constitui perdas para o processo e por outro reduz a reatividade superficial constituindo acumulação sobre as partículas e as superfícies originais. Foi verificado inicialmente que se desenvolve na superfície das partículas uma camada de material carbonáceo que poderá limitar a reação heterogênea superficial e a transferência de massa entre as partículas e o gás reagente.

As partículas de fuligem aparentam de um processo de síntese que aparenta de uma redução da atividade química da superfície, que corresponde a um rearranjo molecular que poderá estar relacionado com a formação de fulerenos ou fibras de carbono. Essas partículas parecem ter origem ou por arraste nas partículas de carbonizado, ou por ressinterização do CO obtido pela reação inversa R. 2.1. A emissão de fuligem aparenta apresentar uma relação *bell-shaped* com a temperatura, i.e. é menor às temperaturas mais altas, aumentando com uma diminuição, mas voltando a diminuir a medida que a temperatura baixa mais. Parece existir igualmente uma relação entre a concentração de CO₂ e a emissão de fuligem, i.e. a medida que a concentração aumenta, a emissão de fuligem aumenta até um certo ponto onde a emissão irá baixar com um aumento de reagente, suspeitando-se uma oxidação pela maior concentração de CO₂.

Em relação ao balanço mássico ao carbono, foi verificado que a fuligem contribui apenas em menos de 1% no balanço mássico total, não influenciando assim significativamente a reação em termos mássicos. Foi verificado igualmente que a massa recolhida é sempre menor quanto maior for a temperatura de ensaio, assim como a massa de carbono presente no CO será maior quanto maior for a concentração de CO₂ na alimentação.

No que toca à concentração de ambos os gases à saída do reator, foi verificado que a concentração de CO₂ aumenta ao longo do tempo, enquanto a concentração de CO diminui. As diferenças de concentração entre o início e o fim do ensaio são maiores quanto menor for a temperatura do reator. As diferenças nas concentrações iniciais e finais aumentam igualmente em função da concentração de reagente. Foi igualmente verificado que a maior diferença nas concentrações à saída, para os três casos (5%, 10%

e 20%) ocorreu entre as temperaturas de referência de 880 e 820 °C, significando que é entre essas duas temperaturas que ocorre a maior diferença na ocorrência da reação heterogénea. Relativamente à conversão de CO₂, foi verificado que essa decresce ao longo do ensaio para todas as temperaturas de referência consideradas. Além disso, para temperaturas mais altas, a conversão decresce com um aumento da concentração de reagente, enquanto aumenta para temperaturas de gasificação mais baixas.

Em relação à velocidade específica de gasificação, foi verificado que essa decresce nos ensaios com 10% e 20% de CO₂, significando que há realmente um fator que limita a ocorrência da reação heterogénea com os carbonizados. Além disso, o decaimento é constante ao longo de todos os ensaios, mostrando portanto uma presença contínua desse fator limitante. O valor da velocidade específica é maior para a concentração mais alta, às temperaturas mais altas (930, 905 e 880 °C), enquanto para as temperaturas mais reduzidas a velocidade é maior para a concentração mais baixa (5%) de reagente.

As constantes de velocidade de primeira ordem assim determinadas diminuem aparentemente ao longo do tempo para cada ensaio, sugerindo assim a presença de um fator limitante na reação heterogénea. Além disso, as constantes de velocidade apresentaram valores mais altos para 5% de CO₂ e mais baixos para 20% de CO₂.

As constantes cinéticas de primeira ordem são: para 5% uma energia de ativação de 209 kJ·mol⁻¹ e um fator pré-exponencial de 2,489E+08 cm³·g⁻¹·s⁻¹; para 10% uma energia de ativação 205 kJ·mol⁻¹ e um fator pré-exponencial de 1,203E+08 cm³·g⁻¹·s⁻¹; para 20% uma energia de ativação de 109 kJ·mol⁻¹ e um fator pré-exponencial de 3,867E+03 cm³·g⁻¹·s⁻¹. Conclui-se que os valores decrescem com o aumento da concentração de reagente.

Em relação às resistências, conclui-se que em todos os casos ensaiados a resistência mais importante foi a resistência correspondente à reação heterogénea (R1), quando comparada com a transferência de massa na camada limite ou através da transferência de massa entre as bolhas e a emulsão. Assim, é previsível a presença de um fator limitante na partícula que limita a ocorrência da reação heterogénea nos locais ativos, podendo ser igualmente uma limitação cinética devido ao decréscimo da temperatura da partícula. Os valores das resistências obtidos são maiores quanto menor for a temperatura, e aumentam ao longo do ensaio. São igualmente mais significativas com um aumento da concentração de CO₂, refletindo-se no decréscimo da constante de velocidade.

Verificou-se um decréscimo tanto das velocidades globais e específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, respetivamente, ao longo dos ensaios realizados. A velocidade de formação de CO (quer global, quer específica) corresponde a cerca do dobro da velocidade de desaparecimento de CO₂, em todos os ensaios. Verificou-se que quanto menor for a concentração de CO₂, maior será a concentração de CO, quer na fase de emulsão, quer na interface das partículas. Conclui-se que o valor das velocidades aumentam em função da concentração de reagente.

5.2 SUGESTÕES

Ficam, neste ponto, algumas sugestões de realização de trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos a partir do presente trabalho.

A informação produzida, nomeadamente a concentração junto à interface externa das partículas poderá permitir ensaiar os modelos cinéticos de Langmuir - Hinshelwood, tendo em conta o efeito da temperatura.

Outro aspeto que importa compreender é o papel da superfície interna das partículas de carbonizado na reação química de gasificação, nomeadamente localizando a reação química às diferentes temperaturas de ensaio, usando as técnicas de SEM e de XPS. Para o efeito as partículas de carbonizado já se encontram recolhidas, podendo ser sujeitas imediatamente a análise SEM.

Um ponto de interesse seria reestudar a emissão de fuligem com um equipamento de melhor precisão, e ensaiar igualmente uma gama de temperatura mais alargada a fim de verificar se a dependência *bell-shaped* se pode efetivamente aplicar na reação de gasificação. Realizando análises SEM e elementar as partículas de fuligem recolhidas em diferentes condições poderá igualmente trazer mais respostas sobre o efeito da concentração e da temperatura na formação e emissão dessa.

Finalmente, poderá ser interessante verificar o efeito da massa de partículas colocadas no reator sobre a ocorrência global da reação, nomeadamente a conversão de CO₂, velocidade da reação e até emissão de fuligem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIÁN, M.; MILLERA, A.; BILBAO, R.; ALZUETA, M. U. - Experimental study on the effect of different CO₂ concentrations on soot and gas products from ethylene thermal decomposition. **Fuel**. ISSN 00162361. 91:1 (2012) 307–312. doi: 10.1016/j.fuel.2011.06.064.

AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. - Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide. **Applied Energy**. . ISSN 03062619. 88:5 (2011) 1613–1619. doi: 10.1016/j.apenergy.2010.11.007.

ALAUDDIN, Z. A. B. Z.; LAHIJANI, P; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. - Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 13640321. 14:9 (2010) 2852–2862. doi: 10.1016/j.rser.2010.07.026.

ARAVIND, P. V.; JONG, W. DE - Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 38:6 (2012) 737–764. doi: 10.1016/j.pecs.2012.03.006.

BASU, P. - **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. Boca Raton : CRC Press, 2006. ISBN 0824746996.

BEÉR, J. M. - Electric Power Generation : Fossil Fuel. In CLEVELAND, C. J. (Ed.) - **Encyclopedia of Energy**. Cambridge : Elsevier, 2004. ISBN 978-0-12-176480-7v. 2. p. 217–228.

BEÉR, J. M. - High efficiency electric power generation: The environmental role. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 33:2 (2007) 107–134. doi: 10.1016/j.pecs.2006.08.002.

BELGIORNO, V.; FEO, G. DE; ROCCA, C. DELLA; NAPOLI, R. M. A. - Energy from gasification of solid wastes. **Waste management**. . ISSN 0956-053X. 23:1 (2003) 1–15. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00149-6.

BLASI, C. DI - Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 35:2 (2009) 121–140. doi: 10.1016/j.pecs.2008.08.001.

BP - **Energy Outlook 2030** [Em linha]. [S.l.] : Acesso disponível a partir da BP, 2013a Disponível em http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/BP_World_Energy_Outlook_booklet_2013.pdf

BP - **Statistical Review 2013** [Em linha]. [S.l.] : Acesso disponível a partir da BP, 2013b Disponível em http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf

BRIDGWATER, A. - Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. . ISSN 13858947. 91:2-3 (2003) 87–102. doi: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.

CARBERRY, J. J. - **Chemical and Catalytic Reaction Engineering**. New York : McGraw - Hill, 1976

CHEN, C.; WANG, J; LIU, W.; ZHANG, S.; YIN, J.; LUO, Q.; YAO, H. - Effect of pyrolysis conditions on the char gasification with mixtures of CO₂ and H₂O. **Proceedings of the Combustion Institute**. . ISSN 15407489. 34:2 (2013) 2453–2460. doi: 10.1016/j.proci.2012.07.068.

COELHO, P.; COSTA, M. - **Combustão**. Amadora : Edições Orion, 2007. ISBN 978-972-8620-10-3.

DGEG - **Balanço energético** [Em linha]. Lisboa : Ministério da Economia e do Emprego, 2012 Disponível em <http://www.dgeg.pt/>

DGEG - **Combustíveis Fósseis** [Em linha]. Lisboa : Ministério da Economia e do Emprego, 2013 Disponível em <http://www.dgeg.pt/>

ELLED, A.; ÅMAND, L.; STEENARI, B. - Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model. **FUEL**. . ISSN 0016-2361. April (2013) 1–13. doi: 10.1016/j.fuel.2013.03.018.

EUROSTAT - **Energy consumption** [Em linha]. [S.l.] : Acesso disponível a partir do Eurostat Press Office, 2013 Disponível em <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>

EVERSON, R. C.; NEOMAGUS, H. W. J. P.; KASAINI, H.; NJAPHA, D. - Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam. **Fuel**. . ISSN 00162361. 85:7-8 (2006) 1076–1082. doi: 10.1016/j.fuel.2005.10.016.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. - **Catálise Heterogénea**. 2^a. ed. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. ISBN 978-972-31-1204-7.

FLETCHER, T. H.; MA, J.; RIGBY, J. R.; BROWN, A. L.; WEBB, B. W. - SOOT IN COAL COMBUSTION SYSTEMS. **Progress in Energy and Combustion Science** (1997) 283–301.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. - **Chemical reactor analysis and design**. 2^a. ed. New York : John Wiley & Sons, 1990. ISBN 0-471-51044-0.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. - Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 36:4 (2010) 444–509. doi: 10.1016/j.pecs.2009.12.002.

GÓMEZ-BAREA, A.; OLLERO, P.; LECKNER, B. - Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers. **Fuel**. . ISSN 00162361. 103:Special Issue of The Second International Symposium on Gasification and its Application (2013) 42–52. doi: 10.1016/j.fuel.2011.04.042.

GONZALO-TIRADO, C.; JIMÉNEZ, S.; BALLESTER, J. - Kinetics of CO₂ gasification for coals of different ranks under oxy-combustion conditions. **Combustion and Flame**. . ISSN 00102180. 160:2 (2013) 411–416. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.10.020.

GUIZANI, C.; ESCUDERO SANZ, F. J.; SALVADOR, S. - The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H₂O and CO₂. **Fuel**. . ISSN 00162361. 108:- (2013). doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.027.

HANAOKA, T.; SAKANISHI, K.; OKUMURA, Y. - The effect of N₂/CO₂/O₂ content and pressure on characteristics and CO₂ gasification behavior of biomass-derived char. **Fuel**

Processing Technology. . ISSN 03783820. 104:- (2012) 287–294. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.05.024.

HECHT, E. S.; SHADDIX, C. R.; GEIER, M.; MOLINA, A.; HAYNES, B. S. - Effect of CO₂ and steam gasification reactions on the oxy-combustion of pulverized coal char. **Combustion and Flame**. . ISSN 00102180. 159:11 (2012) 3437–3447. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.06.009.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R.; KUSAKABE, K. - Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**. . ISSN 03605442. 36:1 (2011) 12–40. doi: 10.1016/j.energy.2010.10.034.

JEONG, H. J.; PARK, S. S.; HWANG, J. - Co-gasification of coal–biomass blended char with CO₂ at temperatures of 900–1100°C. **Fuel**. . ISSN 00162361. 116:- (2013) 465–470. doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.015.

KARATAŞ, A. E.; GÜLDER, Ö. L. - Soot formation in high pressure laminar diffusion flames. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 38:6 (2012) 818–845. doi: 10.1016/j.pecs.2012.04.003.

KHAN, A. A.; JONG, W. DE; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. - Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 90:1 (2009) 21–50. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.

KIM, S. K.; PARK, C. Y.; PARK, J. Y.; LEE, S.; RHU, J. H.; HAN, M. H.; YOON, S. K.; RHEE, Y. W. – The kinetic study of catalytic low-rank coal gasification under CO₂ atmosphere using MVRM. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. (2013) doi: 10.1016/j.jiec.2013.03.027.

KLOSE, W.; WOLKI, M. - On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. **Fuel**. . ISSN 00162361. 84:7-8 (2005) 885–892. doi: 10.1016/j.fuel.2004.11.016.

KUMAR, M.; GHONIEM, A. F. - Application of a validated gasification model to determine the impact of coal particle grinding size on carbon conversion. **Fuel**. . ISSN 00162361. 108:- (2013) 565–577. doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.009.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. - **Fluidization Engineering**. 2^a. ed. Stoneham : Butterworth-Heineman, 1991. ISBN 0-409-90233-0.

LAHAYE, J. - Mechanisms of Soot Formation. **Polymer Degradation and Stability**. 30:1 (1990) 111–121.

LAURENDEAU, N. M. - Heterogenous kinetics of coal char gasification and combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**. 4:4 (1978) 221–270.

LEVENSPIEL, O. - **Chemical Reaction Engineering**. 3^a. ed. New York : John Wiley & Sons, 1999. ISBN 0-471-25424-X.

MANI, T.; MAHINPEY, N.; MURUGAN, P. - Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 66:1 (2011) 36–41. doi: 10.1016/j.ces.2010.09.033.

MANSUROV, Z. A. - Soot formation in Combustion Processes (Review). **Combustion, Explosion, and Shock Waves**. 41:6 (2005) 727 – 744.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. - **Activated Carbon**. 1^a. ed. Oxford : Elsevier Ltd, 2006. ISBN 0-08-044463-6.

MATOS, M. A. A. DE - **Formação e Redução de NO_x na Combustão de Coque em Leito Fluidizado** [Em linha]. [S.l.] : (Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Universidade de Aveiro), 1995 Disponível em <http://hdl.handle.net/10773/8723>

MATOS, M. A. A. DE; PEREIRA, J. M. A. - Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos. Aveiro. (2010).

MATOS, M. A. A. DE; SILVA FERREIRA, V. DA - Gas mass-flow meters: Principles and applications. **Flow Measurement and Instrumentation**. . ISSN 09555986. 21:2 (2010) 143–149. doi: 10.1016/j.flowmeasinst.2010.02.001.

MERMOUD, F.; GOLFIER, F.; SALVADOR, S.; STEENE, L. VAN DE; DIRION, J. L. - Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. **Combustion and Flame**. . ISSN 00102180. 145:1-2 (2006) 59–79. doi: 10.1016/j.combustflame.2005.12.004.

MILNE, T. A.; EVANS, R. J. - Biomass Gasifier “ Tars ”: Their Nature , Formation , and Conversion Biomass Gasifier “ Tars ”: Their Nature , Formation , and Conversion. November (1998).

MIT - **The Future of Coal**. Cambridge : Massachusetts Institute of Technology, 2007. ISBN 9780615140926.

MOHR, S. H.; EVANS, G. M. - Long term forecasting of natural gas production. **Energy Policy**. . ISSN 03014215. 39:9 (2011) 5550–5560. doi: 10.1016/j.enpol.2011.04.066.

MOLINA, A.; MONDRAGO, F. - Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. **Fuel**. 77:15 (1998) 1831–1839.

NAMKUNG, H.; XU, L. H.; KANG, T. J.; KIM, D. S.; KWON, H. B.; KIM, H. T. - Prediction of coal fouling using an alternative index under the gasification condition. **Applied Energy**. . ISSN 03062619. 102:Special Issue on Advances in sustainable biofuel production and use - XIX International Symposium on Alcohol Fuels - ISAF (2013) 1246–1255. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.06.050.

NANOU, P.; MURILLO, H.; SWAAIJ, W. P. M. VAN; ROSSUM, G. VAN; KERSTEN, S. R. A. - Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions- potential of wood ash as catalyst. **Chemical Engineering Journal**. 217:- (2013) 289 – 299.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. - Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 0360-1285. 37:5 (2011) 611–630. doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.

NEVES, D. DOS S. F. DAS - **Reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado** [Em linha]. [S.l.] : (Dissertação de Mestrado em Energia e Gestão do Ambiente, Universidade de Aveiro), 2007 Disponível em <http://hdl.handle.net/10773/543>

OCHOA, J.; CASSANELLO, M. C.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. – CO₂ gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 74:3 (2001) 161–176. doi: 10.1016/S0378-3820(01)00235-1.

OECD/IEA - **World Energy Outlook** [Em linha]. Paris : Acesso disponível a partir da OECD, 2010. 738 p. Disponível em <http://www.worldenergyoutlook.org/publications/weo-2010>. ISBN 9789264086241.

OECD/IEA - **Key World Energy Statistics** [Em linha]. Paris : Acesso disponível a partir da OECD, 2013. 82 p. Disponível em <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html>

PEREIRA, E. G.; SILVA, J. N. DA; OLIVEIRA, J. L. DE; MACHADO, C. S. - Sustainable energy: A review of gasification technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 13640321. 16:7 (2012) 4753–4762. doi: 10.1016/j.rser.2012.04.023.

PEREIRA, S. C. M. - **Gasificação de carbonizados em leito fluidizado**. [S.l.] : (Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro), 2012

QIN, K.; LIN, W.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. - High-temperature entrained flow gasification of biomass. **Fuel**. . ISSN 00162361. 93:- (2012) 589–600. doi: 10.1016/j.fuel.2011.10.063.

REN21 - **Renewables 2013 Global Status Report** [Em linha]. Paris : Acesso disponível a partir da REN21, 2013 Disponível em <http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx>. ISBN 9783981593402

RENGANATHAN, T.; YADAV, M. V.; PUSHPAVANAM, S.; VOOLAPALI, R. K.; CHO, Y. S. – CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 83:- (2012) 159–170. doi: 10.1016/j.ces.2012.04.024.

RICHARDSON, Y.; BLIN, J.; JULBE, A. - A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. **Progress in Energy and Combustion Science**. . ISSN 03601285. 38:6 (2012) 765–781. doi: 10.1016/j.pecs.2011.12.001.

RUTLEDGE, D. - Estimating long-term world coal production with logit and probit transforms. **International Journal of Coal Geology**. . ISSN 01665162. 85:1 (2011) 23–33. doi: 10.1016/j.coal.2010.10.012.

SADDAWI, A.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A. - Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 104:- (2012) 189–197. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.05.014.

SCOTT, S. A.; DAVIDSON, J. F.; DENNIS, J. S.; FENNEL, P. S.; HAYHURST, A. N.- The rate of gasification by CO₂ of chars from waste. **Proceedings of the Combustion Institute**. . ISSN 15407489. 30:2 (2005) 2151–2159. doi: 10.1016/j.proci.2004.08.061.

SHADDIX, C. R. - Coal combustion, gasification, and beyond: Developing new technologies for a changing world. **Combustion and Flame**. . ISSN 00102180. 159:10 (2012) 3003–3006. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.07.013.

SOHN, H. Y.; SZEKELY, J. - A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary—III A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 27:4 (1972) 763–778. doi: 10.1016/0009-2509(72)85011-5.

STANMORE, B.; BRILHAC, J.; GILOT, P. - The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. **Carbon**. . ISSN 00086223. 39:15 (2001) 2247–2268. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00109-9.

STEENE, L. VAN DE; TAGUTCHOU, J. P.; SANZ, F. J. E.; SALVADOR, S. - Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char–H₂O, char–CO₂, and char–O₂ reactions. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 66:20 (2011) 4499–4509. doi: 10.1016/j.ces.2011.05.045.

SU, S.; POHL, J. H.; HOLCOMBE, D. - Fouling propensities of blended coals in pulverized coal-fired power station boilers. **Fuel**. . ISSN 00162361. 82:13 (2003) 1653–1667. doi: 10.1016/S0016-2361(03)00071-1.

SUN, Q.; YU, S.; WANG, F.; WANG, J. - Decomposition and gasification of pyrolysis volatiles from pine wood through a bed of hot char. **Fuel**. . ISSN 00162361. 90:3 (2011) 1041–1048. doi: 10.1016/j.fuel.2010.12.015.

SVENSSON, H.; TUNÅ, P.; HULTEBERG, C.; BRANDIN, J. - Modeling of soot formation during partial oxidation of producer gas. **Fuel**. . ISSN 00162361. 106:- (2013) 271–278. doi: 10.1016/j.fuel.2012.10.061.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W. - A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 26:11 (1971) 1901–1913.

TCHANCHE, B. F.; LAMBRINOS, G.; FRANGOUDAKIS, A.; PAPADAKIS, G. - Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 13640321. 15:8 (2011) 3963–3979. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.024.

TEINI, P. D.; KARWAT, D. M. A.; ATREYA, A. - The effect of CO₂/H₂O on the formation of soot particles in the homogeneous environment of a rapid compression facility. **Combustion and Flame**. . ISSN 00102180. 159:3 (2012) 1090–1099. doi: 10.1016/j.combustflame.2011.10.002.

TEIXEIRA, G.; STEENE, L. VAN DE; MARTIN, E.; GELIX, F.; SALVADOR, S. - Gasification of char from wood pellets and from wood chips: Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed. **Fuel**. . ISSN 00162361. 102:- (2012) 514–524. doi: 10.1016/j.fuel.2012.05.039.

UMEMOTO, S.; KAJITANI, S.; HARA, S. - Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites. **Fuel**. . ISSN 00162361. 103:Special Issue of The Second International Symposium on Gasification and its Application (2013) 14–21. doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.030.

Diretiva 2009/28/CE. **Jornal Oficial da União Europeia** [Em linha]. Jornal Oficial da União Europeia: L 165 09- Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:pt:PDF>

WANG, J.; FENG, L.; TVERBERG, G. E. - An analysis of China's coal supply and its impact on China's future economic growth. **Energy Policy**. . ISSN 03014215. 57:- (2013) 542–551. doi: 10.1016/j.enpol.2013.02.034.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. - **Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation**. 2^a. ed. Berlin : Springer, 1999. ISBN 3-540-65228-0.

WIJAYANTA, A. T.; ALAM, M. S.; NAKASO, K.; FUKAI, J.; SHIMIZU, M. - Optimized combustion of biomass volatiles by varying O₂ and CO₂ levels: a numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism. **Bioresource technology**. . ISSN 1873-2976. 110:- (2012) 645–51. doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.068.

XU, L.-H.; NAMKUNG, H.; KWON, H. B.; KIM, H. T. - Determination of fouling characteristics of various coals under gasification condition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. . ISSN 1226086X. 15:1 (2009) 98–102. doi: 10.1016/j.jiec.2008.09.004.

XU, Q.; PANG, S.; LEVI, T. - Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 1: Experimental investigation. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 66:10 (2011a) 2141–2148. doi: 10.1016/j.ces.2011.02.026.

XU, Q.; PANG, S.; LEVI, T. - Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 2: Mathematical modelling and model validation. **Chemical Engineering Science**. . ISSN 00092509. 66:10 (2011b) 2232–2240. doi: 10.1016/j.ces.2011.02.054.

YANG, W.-C. - Particle Characterization and Dynamics. In YANG, W.-C. (Ed.) - **Handbook of Fluidization and Fluid - Particle Systems**. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN 082470259X

YOSHIIIE, R.; TAYA, YUKIHIRO; ICHIYANAGI, T.; UEKI, Y.; NARUSE, I. - Emissions of particles and trace elements from coal gasification. **Fuel**. . ISSN 00162361. 108:- (2013) 67–72. doi: 10.1016/j.fuel.2011.06.011.

ZUBERBÜHLER, U.; SPECHT, M.; BANDI, A. - Gasification of Biomass - An Overview on Available Technologies. In **RENEW-1st European Summer School on Renewable Motor Fuels**. Stuttgart : 2005 [s.n.]

ZÜTTEL, A; BORGSCHULTE, A; SCHLAPBACH, L. - **Hydrogen as a Future Energy Carrier**. Weinheim : Wiley - VCH, 2008. ISBN 978-3-527-30817-0.

ANEXO A – BALANÇO MÁSSICO REALIZADO AO CARBONO

ANEXO A1 – BALANÇO MÁSSICO DOS ENSAIOS REALIZADOS COM 0% DE CO₂

0% CO ₂						
Temperatura referência		930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Entradas	m _{carin}	4,71802	4,73697	4,71366	4,71752	4,78663
	m _{C-CO₂in}	0	0	0	0	0
	Total	4,71802	4,73697	4,71366	4,71752	4,78663
Saídas	m _{carout}	4,41044	4,14873	4,33295	4,44074	4,51639
	M _{C-CO₂out}	0	0	0	0	0
	M _{C-COout}	0,01144	0,00219	0,002938	0,00312	0,002106
	m _{fuligem}	0,02392	0,02037	0,01732	0,01653	0,01993
	Total	4,44580	4,17129	4,353208	4,46039	4,53843
Erro		- 6,12%	- 13,56%	- 8,28%	- 5,76%	- 5,47%

ANEXO A2 – BALANÇO MÁSSICO DOS ENSAIOS COM 5% DE CO₂

5% CO ₂						
Temperatura referência		930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Entradas	m _{carin}	4,71414	4,73738	4,68952	4,73279	4,75415
	m _{C-CO₂in}	1,57891	1,59072	1,56293	1,57925	1,54209
	Total	6,29305	6,32810	6,25245	6,31204	6,29624
Saídas	m _{carout}	3,91853	4,26321	4,19386	4,47505	4,72346
	M _{C-CO₂out}	0,96786	1,13945	1,17471	1,29937	1,30316
	M _{C-COout}	0,92850	0,72857	0,49350	0,25406	0,11893
	m _{fuligem}	0,02628	0,01706	0,02068	0,01841	0,01585
	Total	5,84117	6,14828	5,882745	6,04689	6,16141
Erro		- 7,74%	- 2,92%	- 6,28%	- 4,38%	- 2,19%

ANEXO A3 – BALANÇO MÁSSICO DOS ENSAIOS COM 10% DE CO₂

10% CO₂						
Temperatura referência		930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Entradas	m _{carin}	4,72817	4,73087	4,68560	4,69242	4,70908
	m _{C-CO₂in}	2,40205	2,36315	2,26173	2,53021	2,31279
	Total	7,13022	7,09402	6,94733	7,22263	7,02187
Saídas	m _{carout}	3,72591	4,05567	3,82332	4,16201	4,61829
	M _{C-CO₂out}	1,45844	1,59060	1,63444	1,95245	1,86699
	M _{C-COout}	1,24145	0,95531	0,65508	0,35906	0,18371
	m _{fuligem}	0,01794	0,02825	0,02142	0,01463	0,01086
	Total	6,44374	6,62983	6,13426	6,48814	6,67984
Erro		- 10,65%	- 7,00%	- 13,25%	- 11,32%	- 5,12%

ANEXO A4 – BALANÇO MÁSSICO DOS ENSAIOS COM 20% DE CO₂

20% CO₂						
Temperatura referência		930 °C	905 °C	880 °C	820 °C	780 °C
Entradas	m _{carin}	3,14270	3,14232	4,72966	4,77138	4,74125
	m _{C-CO₂in}	4,86835	4,92219	4,84856	4,85168	4,72838
	Total	8,01105	8,06451	9,57822	9,62306	9,46963
Saídas	m _{carout}	2,37714	2,54553	4,14651	4,39593	4,39120
	M _{C-CO₂out}	3,40219	3,69698	3,37897	3,55302	3,53049
	M _{C-COout}	1,24284	0,92162	1,14854	0,57607	0,27589
	m _{fuligem}	0,01945	0,01221	0,02372	0,00719	0,00751
	Total	7,04161	7,17634	8,69774	8,53221	8,20509
Erro		- 13,77%	- 12,38%	- 10,12%	- 12,78%	- 15,41%

ANEXO B – FICHEIROS DE SAÍDA DE DADOS

ANEXO B1 – EXEMPLO DE UM FICHEIRO DE SAÍDA EM BYPASS

```

0          20          09-18-2013    13:47:45    INICIO
8          Numero de SET VALUES
0          30          09-18-2013    13:47:53    CONTRA
2          927          C - Temperatura SET POINT
28 (C) Circuito de Juncao Fria
101269 (Pa) Pressao atmosferica
0          10          09-18-2013    13:48:42    AMOSTR
Michael
Gas_5%CO2
1          Leito Fluidizado Laboratorial
5          5          .05          12
1          Quartzzo
298          150
N2/CO2
2
1          20          1 7          1
2          5          1 4          1
2
1          2          RS AWM5101VN
7          .95          N2
4          .05          CO2
2          1          OMROM D6F_02_CO2 move1
4          1          CO2
3          M4
4.71414          771          781
2          Sondas Termopares
1          0
6          2
1          GRUPOS Analisadores
4 2 3 9 10
Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)
2.799572 121658.4 301.135
1          N. de sonda de amostragem 0 N. Termopar de amostragem
115434 (Pa) Pressao media na SONDA n. 1
2          Periodo de aquisicao (segundos)
HR(%) T (C) % CO2 ADC % CO SIGNAL g/min N2 UCC1 g/min CO2 UCC3
0          1          13:49:17    ON
1          28.0 -0.215 -0.017 5.481 0.405
2          28.0 -0.215 -0.017 5.499 0.408
3          28.0 -0.171 -0.014 5.446 0.409
4          28.0 -0.094 -0.009 5.489 0.409
5          28.0 0.022 -0.004 5.484 0.409
6          28.0 1.866 -0.003 5.499 0.410
7          28.0 3.866 -0.003 5.464 0.410
8          28.0 4.191 -0.006 5.491 0.409
9          28.0 4.245 -0.008 5.478 0.411
10         28.0 4.274 -0.007 5.480 0.410
11         28.0 4.306 -0.008 5.499 0.411
12         28.0 4.334 -0.009 5.446 0.411
13         28.0 4.357 -0.007 5.498 0.410
14         28.0 4.367 -0.011 5.515 0.411
15         28.0 4.383 -0.013 5.435 0.411
16         28.0 4.389 -0.012 5.483 0.431
17         28.0 4.379 -0.011 5.485 0.419
18         28.0 4.382 -0.012 5.502 0.413
19         28.0 4.384 -0.013 5.519 0.412
20         28.0 4.387 -0.014 5.428 0.411
21         28.0 4.383 -0.013 5.475 0.411
22         28.0 4.397 -0.013 5.469 0.413
23         28.0 4.553 -0.013 5.495 0.412
24         28.0 4.523 -0.013 5.509 0.412
25         28.0 4.411 -0.013 5.491 0.412
26         28.0 4.412 -0.015 5.508 0.412
27         28.0 4.412 -0.014 5.429 0.413
28         28.0 4.412 -0.015 5.479 0.412
29         28.0 4.408 -0.016 5.445 0.413
30         28.0 4.417 -0.016 5.471 0.412
31         28.0 4.421 -0.016 5.478 0.413
32         28.0 4.430 -0.017 5.487 0.413
33         28.0 4.447 -0.015 5.506 0.413
34         28.0 4.464 -0.016 5.500 0.412
35         28.0 4.474 -0.016 5.503 0.413
36         28.0 4.478 -0.016 5.500 0.412
37         28.0 4.478 -0.016 5.514 0.414
38         28.0 4.481 -0.016 5.483 0.413

```

ANEXO B2 – EXEMPLO DE UM FICHEIRO DE SAÍDA EM REATOR

60	28.0	4.482	-0.017	5.492	0.413
0	2	13:51:15	OFF		
Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)					
2.798814	121592.6	301.135			
6	N. de sonda de amostragem 2 N. Termopar de amostragem				
101278	(Pa) Pressao media na SONDA n. 6				
2	Periodo de aquisicao (segundos)				
HR(%)	T (C)	% CO2 ADC	% CO SIGNAL	g/min N2 UCC1	g/min CO2 UCC3
0	1	13:52:03	ON		
1	943.9	-0.215	-0.017	5.313	0.403
2	943.9	-0.215	-0.017	5.297	0.402
3	944.2	0.172	-0.017	5.312	0.403
4	943.9	3.524	-0.017	5.284	0.401
5	943.8	4.583	0.039	5.307	0.403
6	943.5	4.380	1.177	5.330	0.402
7	943.4	3.141	2.359	5.316	0.404
8	943.3	3.097	2.844	5.318	0.402
9	943.4	3.071	3.021	5.312	0.404
10	943.6	3.042	3.089	5.310	0.403
11	943.8	3.019	3.115	5.321	0.404
12	943.9	3.013	3.124	5.298	0.404
13	943.8	3.016	3.146	5.305	0.405
14	943.6	3.015	3.157	5.330	0.403
15	943.5	3.017	3.153	5.298	0.404
16	943.1	3.034	3.160	5.318	0.404
17	943.0	3.032	3.172	5.321	0.404
18	943.2	3.034	3.174	5.307	0.403
19	943.0	3.036	3.177	5.374	0.403
20	943.5	3.018	3.169	5.343	0.405
21	943.5	3.023	3.187	5.328	0.404
22	942.9	3.003	3.198	5.340	0.405
23	942.9	2.998	3.201	5.326	0.402
24	942.8	2.998	3.182	5.324	0.404
25	942.7	3.008	3.157	5.336	0.403
26	943.1	3.022	3.132	5.347	0.404
27	942.9	3.015	3.121	5.363	0.404
28	943.2	2.983	3.107	5.349	0.404
29	943.4	3.005	3.099	5.349	0.404
30	942.8	3.025	3.108	5.338	0.402
31	942.9	3.009	3.116	5.336	0.404
32	942.7	3.009	3.117	5.414	0.405
33	942.5	3.003	3.122	5.393	0.408
34	942.7	2.987	3.109	5.363	0.408
35	943.0	2.993	3.104	5.379	0.408
36	942.7	2.994	3.111	5.398	0.408
37	943.1	2.992	3.099	5.394	0.407
38	943.1	2.995	3.091	5.388	0.409
39	942.5	3.006	3.080	5.399	0.408
40	942.7	3.024	3.094	5.392	0.407
41	942.3	3.042	3.119	5.393	0.408
42	942.3	3.040	3.131	5.394	0.407
43	942.6	3.038	3.126	5.390	0.409
44	942.5	3.037	3.118	5.394	0.408
45	942.9	3.022	3.107	5.384	0.409
46	942.8	3.019	3.102	5.400	0.408
47	942.4	3.015	3.107	5.412	0.408
48	942.5	3.012	3.106	5.378	0.410
49	942.3	3.003	3.104	5.408	0.407
50	942.4	3.003	3.098	5.399	0.408
51	942.2	3.005	3.092	5.403	0.409
52	942.5	3.009	3.092	5.403	0.409
53	942.6	3.004	3.088	5.389	0.409
54	942.0	3.022	3.096	5.406	0.407
55	942.2	3.010	3.123	5.409	0.409
56	942.0	3.008	3.112	5.398	0.409
57	941.8	3.005	3.120	5.392	0.409
58	942.2	2.993	3.126	5.406	0.410
59	942.0	2.995	3.125	5.409	0.407
60	942.3	2.996	3.118	5.399	0.409
61	942.4	2.999	3.097	5.413	0.410
62	941.8	3.016	3.082	5.402	0.407
63	941.9	3.029	3.073	5.399	0.409
64	941.8	3.040	3.061	5.402	0.408
65	941.6	3.057	3.049	5.396	0.408
66	941.8	3.072	3.051	5.384	0.410

ANEXO C – CONSTANTES CINÉTICAS E RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

ANEXO C1 – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM K₁

As constantes foram calculadas em três momentos dos ensaios: primeiro no início, em segundo no meio e em terceiro no final do ensaio. As unidades são $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gr}^{-1}$.

SV de referência [°C]	Momento do ensaio	5% de CO ₂		10% de CO ₂		20% de CO ₂	
		Tr [°C]	k ₁	Tr [°C]	k ₁	Tr [°C]	k ₁
930	1	943	3,57E+01	942	2,40E+01	938	1,78E+01
	2	938	3,19E+01	935	2,17E+01	934	1,27E+01
	3	935	3,05E+01	932	2,01E+01	932	9,97E+00
905	1	919	2,35E+01	917	1,76E+01	913	1,15E+01
	2	915	1,68E+01	910	1,42E+01	906	7,32E+00
	3	913	1,41E+01	907	1,27E+01	905	5,95E+00
880	1	891	1,61E+01	888	1,16E+01	900	1,09E+01
	2	888	1,09E+01	883	8,42E+00	898	8,09E+00
	3	887	9,09E+00	882	7,79E+00	897	7,42E+00
820	1	841	7,83E+00	839	5,78E+00	837	5,24E+00
	2	838	4,95E+00	839	4,23E+00	833	3,94E+00
	3	837	4,32E+00	837	4,00E+00	831	3,79E+00
780	1	797	3,99E+00	797	2,36E+00	788	3,42E+00
	2	794	1,86E+00	792	1,19E+00	784	2,46E+00
	3	793	6,97E-01	790	8,86E-01	782	2,48E+00

**ANEXO C2 – RESISTÊNCIAS A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA OS ENSAIOS
REALIZADOS COM 5% DE CO₂**

Sv de referência	Momento do ensaio	Temperatura do reator [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	943	1,12E+00	1,34E-02	5,58E-01	1,69E+00
	2	938	1,26E+00	1,35E-02	5,54E-01	1,83E+00
	3	935	1,32E+00	1,36E-02	5,50E-01	1,88E+00
905	1	919	1,68E+00	1,36E-02	5,68E-01	2,26E+00
	2	915	2,34E+00	1,37E-02	5,67E-01	2,92E+00
	3	913	2,79E+00	1,38E-02	5,66E-01	3,37E+00
880	1	891	2,44E+00	1,41E-02	5,80E-01	3,03E+00
	2	888	3,61E+00	1,41E-02	5,80E-01	4,21E+00
	3	887	4,32E+00	1,42E-02	5,79E-01	4,91E+00
820	1	841	4,90E+00	1,47E-02	5,95E-01	5,51E+00
	2	838	7,74E+00	1,47E-02	5,95E-01	8,35E+00
	3	837	8,87E+00	1,48E-02	5,94E-01	9,48E+00
780	1	797	9,43E+00	1,53E-02	6,10E-01	1,01E+01
	2	794	2,03E+01	1,53E-02	6,10E-01	2,09E+01
	3	793	5,39E+01	1,53E-02	6,12E-01	5,45E+01

ANEXO C3 - RESISTÊNCIAS A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA OS ENSAIOS REALIZADOS COM 10% DE CO₂

Sv de referência	Momento do ensaio	Temperatura do reator [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	942	1,52E+00	1,23E-02	7,04E-01	2,24E+00
	2	935	1,69E+00	1,24E-02	6,99E-01	2,40E+00
	3	932	1,82E+00	1,24E-02	6,99E-01	2,53E+00
905	1	917	2,06E+00	1,25E-02	7,10E-01	2,78E+00
	2	910	2,56E+00	1,27E-02	7,03E-01	3,28E+00
	3	907	2,87E+00	1,27E-02	7,00E-01	3,58E+00
880	1	888	3,10E+00	1,30E-02	7,36E-01	3,85E+00
	2	883	4,27E+00	1,31E-02	7,34E-01	5,02E+00
	3	882	4,62E+00	1,31E-02	7,32E-01	5,37E+00
820	1	839	6,18E+00	1,38E-02	7,36E-01	6,93E+00
	2	839	8,45E+00	1,38E-02	7,32E-01	9,20E+00
	3	837	8,94E+00	1,39E-02	7,31E-01	9,68E+00
780	1	797	1,48E+01	1,42E-02	7,75E-01	1,56E+01
	2	792	2,92E+01	1,43E-02	7,78E-01	3,00E+01
	3	790	3,92E+01	1,43E-02	7,78E-01	4,00E+01

ANEXO C4 - RESISTÊNCIAS A TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA OS ENSAIOS REALIZADOS COM 20% DE CO₂

Sv de referência	Momento do ensaio	Temperatura do reator [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	938	3,00E+00	1,79E-02	6,92E-01	3,71E+00
	2	934	4,18E+00	1,80E-02	6,91E-01	4,89E+00
	3	932	5,33E+00	1,80E-02	6,91E-01	6,04E+00
905	1	913	4,61E+00	1,83E-02	7,00E-01	5,33E+00
	2	906	7,22E+00	1,85E-02	6,98E-01	7,93E+00
	3	905	8,87E+00	1,85E-02	6,98E-01	9,59E+00
880	1	900	3,31E+00	1,27E-02	7,15E-01	4,04E+00
	2	898	4,45E+00	1,28E-02	7,16E-01	5,18E+00
	3	897	4,85E+00	1,28E-02	7,17E-01	5,58E+00
820	1	837	6,65E+00	1,33E-02	7,57E-01	7,42E+00
	2	833	8,84E+00	1,34E-02	7,60E-01	9,61E+00
	3	831	9,17E+00	1,34E-02	7,61E-01	9,95E+00
780	1	788	1,02E+01	1,43E-02	7,62E-01	1,09E+01
	2	784	1,41E+01	1,43E-02	7,64E-01	1,49E+01
	3	782	1,40E+01	1,44E-02	7,65E-01	1,47E+01

ANEXO D – DADOS CINÉTICOS RELATIVOS AOS ENSAIOS

ANEXO D1 – DADOS CINÉTICOS RELATIVOS AOS ENSAIOS À 5%

SV	Tr [°C]	CO ₂				CO			
		(-R _A)	(-r _{Ae})	C _{Ae}	C _{As}	(+R _B)	(+r _{Be})	C _{Be}	C _{Bs}
930	943	2,65E-07	1,05E-05	4,48E-07	4,44E-07	5,77E-07	2,29E-05	3,16E-07	3,24E-07
	938	2,46E-07	9,79E-06	4,50E-07	4,46E-07	5,51E-07	2,19E-05	3,00E-07	3,08E-07
	935	2,39E-07	9,54E-06	4,51E-07	4,47E-07	5,43E-07	2,17E-05	2,94E-07	3,02E-07
905	919	2,07E-07	8,10E-06	4,68E-07	4,65E-07	4,75E-07	1,86E-05	2,66E-07	2,73E-07
	915	1,61E-07	6,30E-06	4,70E-07	4,67E-07	4,27E-07	1,67E-05	2,38E-07	2,44E-07
	913	1,39E-07	5,46E-06	4,70E-07	4,68E-07	4,00E-07	1,57E-05	2,23E-07	2,29E-07
880	891	1,56E-07	6,11E-06	4,74E-07	4,72E-07	3,45E-07	1,35E-05	1,98E-07	2,03E-07
	888	1,13E-07	4,41E-06	4,75E-07	4,73E-07	2,94E-07	1,15E-05	1,69E-07	1,73E-07
	887	9,68E-08	3,79E-06	4,76E-07	4,74E-07	2,66E-07	1,04E-05	1,52E-07	1,56E-07
820	841	9,21E-08	3,52E-07	5,07E-07	5,06E-07	1,93E-07	7,37E-06	1,14E-07	1,17E-07
	838	6,09E-08	2,33E-06	5,08E-07	5,07E-07	1,50E-07	5,74E-06	8,90E-08	9,12E-08
	837	5,37E-08	2,05E-06	5,09E-07	5,09E-07	1,32E-07	5,05E-06	7,81E-08	8,01E-08
780	797	5,04E-08	1,90E-06	5,07E-07	5,06E-07	9,55E-08	3,59E-06	5,81E-08	5,95E-08
	794	2,43E-08	9,15E-07	5,08E-07	5,08E-07	6,94E-08	2,61E-06	4,22E-08	4,33E-08
	793	9,34E-09	3,50E-07	5,09E-07	5,09E-07	6,37E-08	2,39E-06	3,88E-08	3,98E-08

ANEXO D2 - DADOS CINÉTICOS RELATIVOS AOS ENSAIOS À 10%

SV	Tr [°C]	CO ₂				CO			
		(-R _A)	(-Γ _{Ae})	C _{Ae}	C _{As}	(+R _B)	(+Γ _{Be})	C _{Be}	C _{Bs}
930	942	4,11E-07	1,49E-05	9,20E-07	9,15E-07	8,82E-07	3,20E-05	6,00E-07	6,11E-07
	935	3,86E-07	1,40E-05	9,25E-07	9,20E-07	8,17E-07	2,97E-05	5,54E-07	5,64E-07
	932	3,67E-07	1,33E-05	9,28E-07	9,24E-07	7,53E-07	2,74E-05	5,12E-07	5,21E-07
905	917	3,30E-07	1,19E-05	9,16E-07	9,12E-07	7,14E-07	2,58E-05	4,92E-07	5,01E-07
	910	2,81E-07	1,02E-05	9,22E-07	9,18E-07	6,20E-07	2,24E-05	4,24E-07	4,33E-07
	907	2,58E-07	9,35E-06	9,24E-07	9,21E-07	5,73E-07	2,08E-05	3,92E-07	4,00E-07
880	888	2,49E-07	8,92E-06	9,56E-07	9,53E-07	5,37E-07	1,93E-05	3,87E-07	3,94E-07
	883	1,91E-07	6,87E-06	9,60E-07	9,58E-07	4,37E-07	1,57E-05	3,15E-07	3,21E-07
	882	1,79E-07	6,43E-06	9,62E-07	9,59E-07	3,95E-07	1,42E-05	2,85E-07	2,90E-07
820	839	1,55E-07	5,54E-06	1,08E-06	1,08E-06	3,13E-07	1,12E-05	2,28E-07	2,32E-07
	839	1,17E-07	4,19E-06	1,08E-06	1,08E-06	2,41E-07	8,61E-06	1,75E-07	1,78E-07
	837	1,11E-07	3,98E-06	1,08E-06	1,08E-06	2,11E-07	7,53E-06	1,53E-07	1,56E-07
780	797	6,76E-08	2,35E-06	1,05E-06	1,05E-06	1,99E-07	6,91E-06	1,52E-07	1,55E-07
	792	3,53E-08	1,23E-06	1,06E-06	1,06E-06	1,17E-07	4,06E-06	9,04E-08	9,20E-08
	790	2,65E-08	9,20E-07	1,06E-06	1,06E-06	9,62E-08	3,34E-06	7,45E-08	7,59E-08

ANEXO D3 - DADOS CINÉTICOS RELATIVOS AOS ENSAIOS À 20%

SV	Tr [°C]	CO ₂				CO			
		(-R _A)	(-r _{Ae})	C _{Ae}	C _{As}	(+R _B)	(+r _{Be})	C _{Be}	C _{Bs}
930	938	4,88E-07	2,59E-05	1,81E-06	1,80E-06	1,00E-06	5,31E-05	6,66E-07	6,83E-07
	934	3,71E-07	1,97E-05	1,81E-06	1,81E-06	8,30E-07	4,40E-05	5,53E-07	5,68E-07
	932	3,01E-07	1,59E-05	1,82E-06	1,81E-06	7,25E-07	3,84E-05	4,84E-07	4,97E-07
905	913	3,52E-07	1,85E-05	1,87E-06	1,87E-07	7,35E-07	3,87E-05	4,99E-07	5,12E-07
	906	2,37E-07	1,25E-05	1,88E-06	1,88E-06	6,18E-07	3,26E-05	4,19E-07	4,30E-07
	905	1,97E-07	1,04E-05	1,89E-06	1,88E-06	5,41E-07	2,85E-05	3,67E-07	3,77E-07
880	900	4,67E-07	1,68E-05	1,89E-06	1,88E-06	9,25E-07	3,33E-05	6,38E-07	6,50E-07
	898	3,65E-07	1,31E-05	1,89E-06	1,88E-06	7,76E-07	2,79E-05	5,38E-07	5,48E-07
	897	3,39E-07	1,22E-05	1,89E-06	1,89E-06	7,12E-77	2,56E-05	4,95E-07	5,04E-07
820	837	2,81E-07	9,77E-06	2,08E-06	2,08E-06	4,75E-07	1,65E-05	3,54E-07	3,60E-07
	833	2,18E-07	7,56E-06	2,09E-06	2,09E-06	4,07E-07	1,42E-05	3,05E-07	3,10E-07
	831	2,11E-07	7,31E-06	2,09E-06	2,09E-06	3,76E-07	1,31E-05	2,82E-07	2,87E-07
780	788	1,93E-07	6,70E-06	2,11E-06	2,11E-06	2,50E-07	8,67E-06	1,89E-07	1,93E-07
	784	1,42E-07	4,94E-06	2,12E-06	2,11E-06	1,99E-07	6,89E-06	1,51E-07	1,54E-07
	782	1,44E-07	4,99E-06	2,12E-06	2,12E-06	1,80E-07	6,25E-06	1,38E-07	1,40E-07